



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

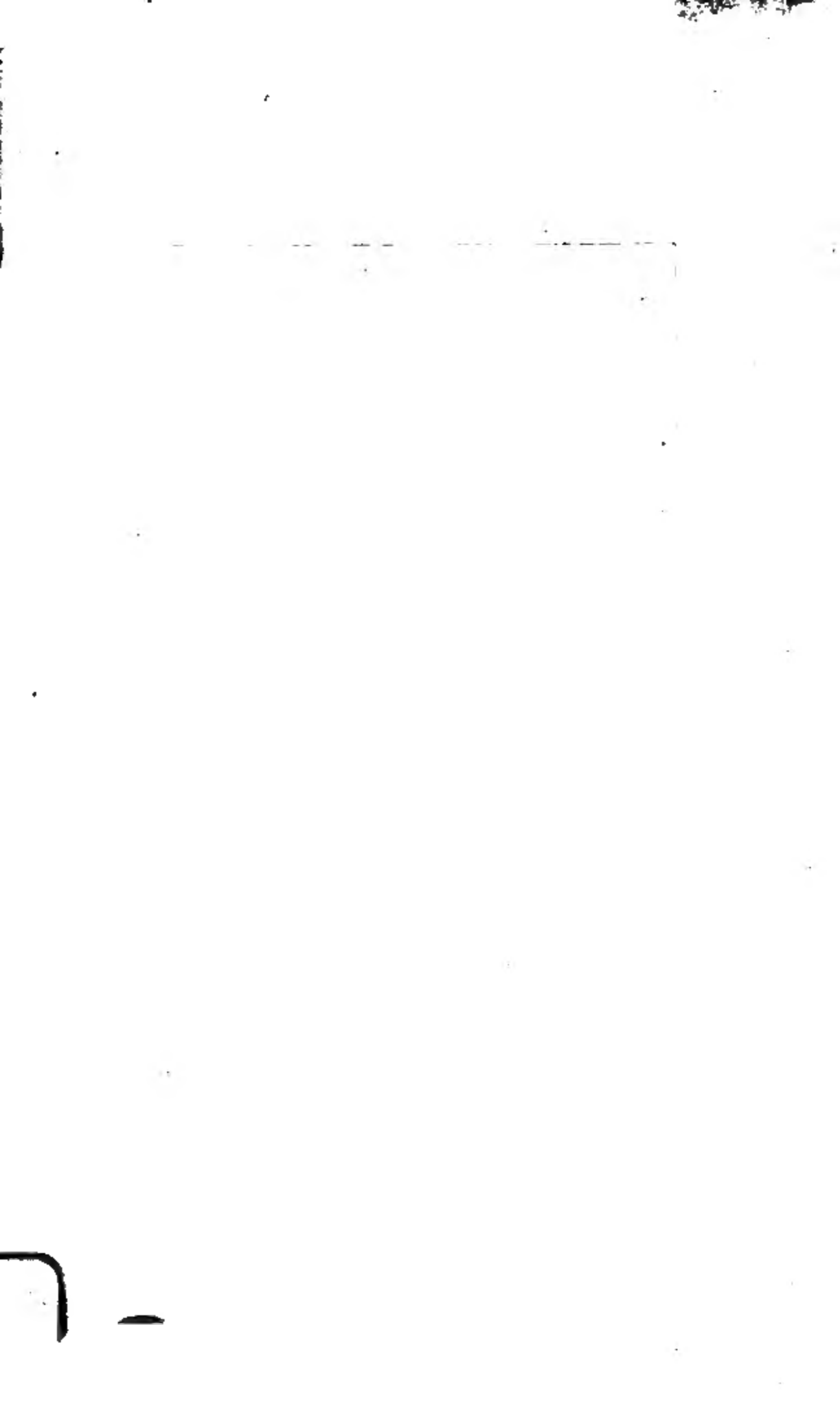
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





QD

1

J26





# **Jahres-Bericht**

über

34-206

die Fortschritte

der

**physischen Wissenschaften**

von

**Jacob Berzelius.**

**Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,  
den 31. März 1831.**

---

**Aus dem Schwedischen übersetzt**

von

**F. Wöhler.**

---

*• Elfter Jahrgang.*

---

**Tübingen,**

**bei Heinrich Laupp.**

**1832.**



# Inhalt.

## Physik und Chemie.

	Seite
<i>Schall.</i>	
Geschwindigkeit desselben	1
Fortpflanzung der Bewegung in elastischen Medien	2
Gränze der Hörbarkeit der Töne	2
Klangfiguren	4
<i>Licht.</i>	
Polarisation desselben	4
Verhältniß zwischen dem Brechungs- und Polarisationswinkel bei Körpern mit einfacher Strahlenbrechung	7
Ungleiche Brechbarkeit der Lichtstrahlen	7
Zurückwerfung des Lichts von ebenen Metallspiegeln	8
Eindruck des Lichts auf das Sehorgan	8
Vermögen der Lichtstrahlen, Electricität und Magnetismus zu erregen	9
Phosphorescenz der Körper durch electriche Schläge	10
<i>Wärme.</i>	
Polarisation der Wärmestrahlen, verneint	10
Specifische Wärme der festen Körper	11
Wärmeleitungs-Vermögen des Platins	13
Leidenfrost'scher Versuch	13
Gleichgewicht der Wärme in verschlossenen Räumen	14
Kälte-Erzeugung	15
<i>Electricität.</i>	
Ueber die erste Ursache der hydroelectricen Phänomene	16
Electr. Polarität zwischen homogenen Metallen	20
Erklärung der unipolaren Leiter	21
Electricisch-chemische Wirkungen	23



	Physiologische Erscheinungen der electr. Entladung	80
	Vergleichbare Galvanometer	81
	Ein thermomagnetischer Multiplicator, das empfindlichste aller Thermoskope	82
	Erregung der Electricität durch Erwärmung	83
<b>Magnetismus.</b>	Electromagnetische Ladung von weichem Eisen	84
	Veränderungen der Intensität des Erdmagnetismus	85
	Declination der Magnetnadel im asiatischen Rußland	86
	v. Humboldt's Verein für magnetische Beobachtungen	87
	Gesetze für die Wirkung der magnetischen Kraft auf Entfernung	88
	Außerordentlicher Druck durch Spiral-Windungen	89
<b>Allgemeine Eigenschaften der Körper.</b>	Specifisches Gewicht	90
	Bestimmte Gränze der Verdunstung	91
	Brown's Molecular-Bewegung	92
	Veränderungen im Volum der Körper bei Verbindungen	93
	Atomgewichte	94
	Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften	95
<b>Metalloide u. ihre Verbindungen unter sich.</b>	Sauerstoffgas, gibt kein Licht beim Zusammendrücken	96
	Schwefel, Verhalten bei seinem Erstarren	97
	Phosphor, Pulverisirung desselben	98
	Oxydation dess. in Metallsalz-Lösungen	99
	Phosphorwasserstoff in fester Form	100
	Phosphorfeuerzeuge	101
	Brom, Reagentien darauf	102
	Scheidung von Chlor und Brom	103
	Jod, Verbindungen mit Chlor	104
	Kohlenstoff, Wirkungen der thierischen Kohle auf Auflösungen unorganischer Stoffe	105
	Freiwillige Entzündung von Kohlenpulver	106
	Cyan, Umwandlung in Azulminsäure	107
	Atmosphärische Luft, Kohlensäuregehalt	108
	Wasser, Tension des Wassergases in der Luft	109
	Neues Hygrometer	110
	Destillation von Wasser	111
	Spec. Gewicht des Eises	112
	Salpetersäure, Bereitung	113
	Schwefelsaure salpetrige Säure	114
	Phosphorsäure, Entdeckung vor'm Löthrohr	115
	Chlorsäure und Oxychlorsäure	116
	Jodsäure	117
	Chloroxalsäure	118
	Cyansäure und Cyanursäure	119
	Borsäure, Sättigungscapacität	120
<b>Metalle, electronegative.</b>	Fällung der Metalle in zusammenhängendem Zustand auf nassem Wege	121
	Selen	122
	Arsenik, Oxydation in Wasser	123

	Seite
Arsenige Säure, vermuthete Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen	92
Arsenikwasserstoff	93
Wirkung des Arseniks auf Alkalien bei höherer Temperatur	96
Phosphorarsenik	97
Vanadin	97
Antimon, Krystallform	108
Arsenikgehalt desselben	109
Tellur, vermeintliches Wasserstofftellur	112
Titan, Reduction	112
Gold, Knallgold	113
Goldpurpur	117
<i>Electropositive.</i> Kalium, mit Phosphor	120
Kali, Darstellung im Großen aus Feldspath	120
Baryum, krystallisirtes Superoxyd	120
Entdeckung von Baryterde und Strontianerde in Kalkerde	121
Calcium, Erglühen der Kalkerde beim Löschen	122
Magnesium, Reduction und Eigenschaften	122
Mangan, Schmelzbarkeit des Oxyduls	123
Mangansäure	123
Zink, Auflösung in Schwefelsäure	125
Fremde Stoffe im Zink	126
Zinkzinn, verbunden mit Bleizinn	126
Krystallisirtes Zinkoxydhydrat	127
Schwefelzink	127
Eisen, Analysen von Roheisen, Stahl und Stabeisen	128
Krystallisirtes Zinn-Eisen	129
Ammoniak in Eisenoxyd	130
Kobalt, Reinigung des Oxyds	131
Nickel, Reinigung des Oxyds	132
Wismuth, Krystallisation	133
Ausdehnung beim Erstarren	134
Schwefelwismuth	135
Leichtflüssiges Metallgemische	136
Blei, neue Analyse des Oxyds	136
Bleioxydhydrat	137
Kupfer von ungewöhnlicher Weichheit	138
Phosphorkupfer	139
Quecksilber, Entdeckung von Wismuth darin	141
Silber, absorbirt Sauerstoffgas im Schmelzen	141
Verbindung mit Phosphor	142
Rhodium, Auflösung in Phosphorsäure	143
Iridium und Osmium	143
<i>Salze.</i> Verschiedenheit der Phosphate und Paraphosphate	144
Trennung von arsenigsaurer Kalkerde von arseniksaurer	149
Phosphat und Paraphosphat von Silber	149
Verbindungen von Ammoniak mit Chlorüren	151

	Seite
Verbindungen von Ammoniak mit Sauerstoffsalzen	155
Bromüre	156
Entdeckung eines Chlorgehalts in Bromüren	158
Entdeckung von Jod in Chlorüren	159
Chlorigsäure Salze	159
Verbindungen zwischen Salzen auf trockenem Wege	160
Kalisalze. Saures schwefelsaures Kali	162
— isomorphe	163
Jodsaures Kali in mehreren Sättigungsstufen	165
Cyanursäures Kali	166
Jodkalium mit arseniger Säure	167
Natronsalze. Arsenikhaltiges Kochsalz	167
Phosphorsaures Natron-Lithion	168
Silicate von Natron u. a. Basen, Glas	168
Ammoniaksalze. Zersetzung des oxalsauren Ammoniaks	171
Oxamid	171
Baryterde, kohlensäure, Löslichkeit in Wasser	173
Strontianerde, schwefelsäure	173
Kalkerde, schwefelsäure (Gyps)	173
Zinkoxyd, schwefelsaures	174
— basisch schwefelsaures	175
Cyanzink-Ammoniak	178
Cadmium, basisch schwefelsaures	179
Eisensalze, basisches Chloreisen	179
Jodsaures Eisenoxydul	180
Kohlensaures und basisch schwefelsaures Eisenoxyd	180
Crocus martis aperitivus	182
Lösliches Berlinerblau	183
Manganoxydul, schwefelsaures	184
Wismuth, basisch salpetersaures und Chlorür	187
Quecksilberchlorid, basisches	187
Cyanquecksilber und Doppelsalz desselben mit Chlor-	
kalium	187
Silbersalze, Chlorsilber	188
Borsaures Silberoxyd	188
Goldsalze, doppelte mit alkalischen Chlorüren	189
Platinchlorüre mit Chlorzink	191
Antimonchlorür, basisches	191
Gold- und Silber-Controllen	191
Chemische Operationen. Derosne's Abdampfungs-Apparat	194
Filtrir- und Wasch-Anstalt	195

## Mineralogie.

Mineralsystem	198
Neue Tellursilber und Tellurblei	199
Mineralien. Vanadinsaures Blei	200



	Basisch molybdänsaures Blei	Sei
	Zwei Drittel schwefelsaure Thonerde	20
	Péganit, Hedyphan, Polisphärit, Antimonphyllit und Der-	20
	matin	20
<b>Bekannte</b>	Tellurwismuth	20
<b>Mineralien.</b>	Gediegen Palladium	20
	Diamant	20
	Diaspor	20
	Wad	20
	Vesuvian	20
	Glimmer	20
	Chiastolith	20
	Lava, lithionhaltige	20
	Zinnhaltiger Tantalit	20
	Wawellit, Krystallform	20
	Kieselmalachit	20
	Arseniksaures Kupfer	20
	Kupferschaum	20
	Steinsalz, in Wasser decrepitirendes	20
	Natürliche Schwefelsäure	20
	Schwefelsaures Uran, Johannit	20
	Bernstein in Sandstein	20

## *Pflanzenchemie.*

<b>Organische</b>	Zusammensetzung organischer, besonders vegetabilischer	
<b>Analyse.</b>	Körper, theoretisch betrachtet	210
	Methoden der organischen Analyse	213
	Kupfer in der Pflanzenasche	216
<b>Pflanzensäuren.</b>	Essigsäure	216
	Äpfelsäure	217
	Weinsäure	218
	Traubensäure, metamorphische Weinsäure	219
	Chinasäure	220
	Senfsäure	221
	Kahinkasäure	222
	Rocellsäure	224
	Baldriansäure	225
	Aspartinsäure	227
<b>Vegetabili-</b>	Analyse derselben	228
<b>sche Salzba-</b>	Preisfrage, ihre Entdeckung und Scheidung betreffend	233
<b>sen.</b>	Scharfe Reaction auf dieselben	235
	Strychnin	236
	Brutin	237
	Morphin	238
	Chinin und Cinchonin	240
	Veratrin	244

	Seite
	244
	245
<i>Indifferente</i>	246
<i>Pflanzen-</i>	246
<i>stoffe.</i>	247
	252
	252
	255
	255
	256
	256
	260
	260
	261
	261
<i>Harze.</i>	264
	271
	273
	275
	275
	277
	279
	279
<i>Besondere</i>	280
<i>Stoffe.</i>	280
	280
	282
	286
	288
	288
	290
	290
	291
	294
	294
	295
<i>Zerstörungs-</i>	295
<i>producte der</i>	297
<i>Pflanzen-</i>	297
<i>stoffe.</i>	298
	300
	301
	302
	303
	303
	304
	305
	305

	Seite
Paraffin	305
Moder	307
Honigsteinsäure	309
Organischer Stoff in Mineralwasser	309
Analyse ganzer Pflanzen oder ihrer Theile	311

## *Thierchemie.*

	313
Nervenkraft, ob in electrischen Strömen bestehend	314
Färbung thierischer Stoffe mit salpeters. Quecksilber	314
Zersetzung der Thierstoffe mit Alkali	315
Silber im lebenden thierischen Körper	315
Blut, dessen Farbstoff	318
Blutflecken von Wanzen	318
Mangan im Blut	319
Harnstoff, dessen Zusammensetzung	321
Harnsäure	322
Cyanursaurer Harnstoff	322
Purpursäure	323
Erythriscbe Säure	323
Oxydirte Harnsäure	324
Speichel	325
Milch	329
Käse, verfälscht mit Stärke	330
Analyse der Retina	330
Fleischextract	331
Rindvieh-Excremente	334
Leberthran	335
Eieröl	336
Luft in Hühnereiern	336
Blütigel-Coccons	337
<i>Krankheits-</i> Diabetischer Pferdeharn	337
<i>producte.</i> Flüssigkeit in einer Kysta	337
Hydropische Flüssigkeit	337
Fettgeschwulst	337
Harnsteine	338
Concrement in der Luftröhre	338
Speichelstein	339
Ungewöhnlicher Gallenstein	339
Hornartige Auswüchse auf Menschen	339
Gas aus dem Magen einer trommelsüchtigen Kuh	339

## *Geologie.*

Leonhard's Grundzüge der Geologie u. Geognosie	340
Hisinger's Beiträge zur Geognosie Schwedens	341



<b>Geogonische Theorie von H. Davy</b>	<b>34</b>
<b>Electrischer Zustand der Gänge</b>	<b>35</b>
<b>Temperatur und Salzgehalt des Oceans</b>	<b>35</b>
<b>Niveau-Unterschied des stillen und atlantischen Oceans</b>	<b>35</b>
<b>Vulkane in Central-Asien</b>	<b>35</b>
<b>Erdbeben</b>	<b>35</b>

---

---

## *Physik und Chemie.*

**D**ie Geschwindigkeit des Schalls ist, wie die vorbergehenden Jahresberichte bezeugen, in den letzten Jahren ein Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Bekanntlich gab Newton's Formel kein richtiges Resultat der Berechnung für diese Geschwindigkeit, und de la Place fand, daß dabei noch die Anwendung des Verhältnisses zwischen der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck und bei constantem Volumen fehlte, wodurch sich das berechnete Resultat dem gefundenen ziemlich näherte, jedoch stets noch eine zu geringe Geschwindigkeit angab. Nachdem dieses Verhältniß durch Dulong's vortreffliche Versuche über die specifische Wärme der Gase mit viel größerer Genauigkeit als früher ausgemittelt worden war (Jahresb. 1831, p. 47.), hat es Simons \*) auf die Berechnung der, von seinen Landsmännern Moll und van Beck vor einigen Jahren angestellten Versuche \*\*) angewendet, und hat dabei gefunden, daß Rechnung und Versuche so nahe mit einander übereinstimmen, daß die Resultate der letzteren, zufolge ihrer unvermeidlichen Beobachtungsfehler, um die der Berechnung, um weniges darüber oder darunter schwanken.

Schall.  
Dessen Geschwindigkeit.

---

\*) Poggendorff's Annal. XIX. 115.

\*\*) Jahresb. 1827. pag. 12.

Herapath \*) hat für die Berechnung der Geschwindigkeit des Schalls andere Formeln aufgestellt, die sich auf seine eigenen Ansichten von der Natur und Constitution der Luftarten gründen, deren Resultat ebenfalls sehr nahe mit dem der Beobachtungen und vollkommen mit der Zahl des Mittelresultats von Moll's und van Beck's Versuchen übereinstimmen. In Betreff der Formeln selbst verweise ich auf Herapath's Abhandlung, worin außerdem eine Anwendung seiner Ideen auf Berechnung der, mit der Höhe der Atmosphäre abnehmenden Temperatur und Pression, enthalten ist.

Ueber Fort-  
pflanzung der  
Bewegung in  
elastischen  
Medien.

In einer Abhandlung, betitelt: *Memoire sur la propagation du mouvement dans les milieux elastiques \*\**), hat Poisson seine mathematisch-theoretischen Forschungen über die Schwingungen in luftförmigen Körpern fortgesetzt, nachdem er schon früher seine Untersuchungen in Betreff des Verhaltens in starren Körpern mitgetheilt hat (Jahresb. 1829, p. 4.). Die Natur dieser Arbeit bringt es mit sich, daß ihre Ergebnisse in einem kurzen Bericht nicht mittheilbar sind, und in der Arbeit selbst studirt werden müssen.

Ueber die  
Gränze der  
Hörbarkeit  
der Töne.

Eine Untersuchung über die Gränze der Hörbarkeit der Töne ist von Savart angestellt worden \*\*\*). Man ist ziemlich einig darüber, daß der niedrigste hörbare Ton aus ungefähr 30 Schwingungen auf die Secunde gebildet wird, allein über die Gränze der hohen Töne ist man verschiedener Meinung gewesen. Chladni nahm an, daß 12000 einfache Schwingungen der höchste hörbare Ton seien, Biot setzt ihn

\*) Journal of Science, Litterature and Art. N. S. VII. 167.

\*\*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 423.

\*\*\*) A. a. O. pag. 337.

auf 8192, und Wollaston auf 21000 Schwingungen. Savart setzte sich vor, dies auf experimentalem Wege auszumitteln. Er fand, daß ein Streifen von Glas, von 3 Millimeter Durchmesser und 159 M. M. Länge, einen hörbaren Ton gab, obgleich die Anzahl seiner Schwingungen bis zu 31000 in der Secunde stieg. Bei Verkürzung des Streifens zu 150 M. M., wo er 33000 Schwingungen machte, wurde der Ton zuweilen gehört und zuweilen nicht. Auch mit Streifen von Stahl wurden Töne von 30 bis 32000 einfachen Schwingungen gehört. Allein da man dabei auch die Gränze der Hörbarkeit mit der Schwäche des entstehenden Tons verwechseln kann, so versuchte Savart eine andere Methode zur Hervorbringung von Tönen, nämlich mittelst gezählter, mit Schnelligkeit ungedrehter Räder, deren Zähne gegen einen kleinen keilförmigen Körper oder gegen einen scharfen Luftstrom stießen, der aus einer feinen Röhre in einer mit der Ebene des Rades rechtwinkligen Richtung gegen sie gerichtet wurde. Da durch Vergrößerung des Durchmessers des Rades, bei gleichbleibendem Abstand zwischen den Zähnen in der Peripherie, die Anzahl der töngebenden Stöße, die in einer gegebenen Zeit entstanden, nach Belieben vermehrt werden konnte, so wurde es möglich, den Ton zu hören, der von 24000 Stößen in der Secunde entstand, und der folglich 48000 einfachen Schwingungen entsprach. Bei 15000 Stößen fing der Ton an, an Stärke abzunehmen, allein es war dann nicht möglich, genau zu bestimmen, bei welcher Anzahl seine Hörbarkeit aufhörte. Savart schlägt vor, bei Maschinerien, wo die Schnelligkeit der Bewegung von Rädern genau gemessen werden muß, dieses Prinzip anzuwenden, welches durch die

Höhe des Tons die Geschwindigkeit der Bewegung der Räder mit großer Genauigkeit angiebt.

**Klangfiguren.**

Strehlke \*) hat seine Versuche über die Klangfiguren (Jahresbericht 1827) fortgesetzt, und hat zu zeigen gesucht, daß die ihm von Chladni gemachten Einwürfe nicht das beweisen, was dieser zu beweisen suchte; die nun erhaltenen Resultate seiner Versuche stimmen sehr nahe mit mathematischen Berechnungen überein, die er auch anführt, aber deren Erörterung außer den Grenzen dieses Berichts liegt, weshalb ich auf seine eigene Arbeit verweise. Eine von Strehlke \*\*) beobachtete neue, recht interessante Erscheinung, die durch das Zittern einer tönenden Scheibe hervorgebracht werden kann, ist folgende: Wird eine Messingscheibe, auf der man eine dünne Lage von Wasser ausgebreitet hat, im directen Sonnenschein in tönende Schwingung gebracht, so erblickt man, indem man eine dazu günstige Stellung zwischen der Sonne und der Scheibe beobachtet, dicht darüber zwei doppelte Regenbogen. Von der Scheibe werden eine Menge kleiner Tröpfchen in die Höhe geworfen, um so feiner je höher der Ton ist, und indem man sich den Tröpfchen mehr nähert, sieht jedes Auge seinen eigenen doppelten Regenbogen.

**Licht.  
Polarisation.**

Brewster hat mehrere sehr interessante Abhandlungen über die Polarisation des Lichts mitgeteilt. In einem gedrängten Berichte von den, über diesen Gegenstand erscheinenden Arbeiten Rechenschaft zu geben, ist eine schwere Aufgabe. Diesem Gegenstande können nur diejenigen folgen, die sich dem höheren Studium der Physik vollkommen wid-

---

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 198.

\*\*) A. a. O. pag. 475.

men, und für diese werden Auszüge niemals befriedigend sein; für andere dagegen werden Auszüge niemals populär genug, um ihnen dadurch einen Begriff von den in dem Gegenstande gemachten Fortschritten zu geben. Brewster's Abhandlungen betreffen folgende Punkte: 1) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Reflection \**). Er sucht darin zu zeigen, daß das Polarisations-Phänomen durch Brechung gegen eine Fläche, welches alle Anderen für eine Theilung des gebrochenen Lichtes in eine gewöhnliche und eine außerordentliche oder polarisirte Portion von Strahlen halten, nichts anders als eine, wenn ich so sagen darf, unvollständig bewirkte Polarisation ist, welche durch wiederholte polarisirende Brechungen zuletzt so vollständig polarisirt wird, daß kein gewöhnliches oder unpolarisirtes Licht übrig bleibt. 2) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Refraction \*\**), enthält eine ähnliche Darstellung über Polarisation beim Durchgang durch Media diaphana. 3) *Ueber die Hervorbringung regelmäßiger doppelter Refraction in den kleinsten Theilchen der Körper durch bloßen Druck, nebst Beobachtungen über die Ursache der doppelt refringirenden Structur der Körper \*\*\**). Brewster hatte gleiche Theile Harz und weißes Wachs zusammengeschmolzen und, während die Masse noch flüssig war, eine dünne Schicht davon zwischen zwei ebene Glasscheiben gepreßt. Sie war durchsichtig in Refraction, aber weiß und undurchsichtig in Reflection, und hatte in Refraction polarisirende Ach-

---

\*) Edinburgh Journal of Science N. S. III. 160.

\*\*) A. a. O. pag. 218.

\*\*\*) A. a. O. pag. 328.

sen in allen Richtungen. Als er einen Tropfen auf eine ebene Glasscheibe fallen liefs, und auf denselben, nachdem er fast erstarrt, aber noch etwas weich war, eine kleine runde Glasscheibe legte und ihn rechtwinklig auf seine Basis zu einer dünnen Schicht zwischen beiden Gläsern zusammendrückte, so war diese ebenfalls in Refraction durchsichtig und hatte regelmässige polarisirende Achsen, die mit der Richtung der zusammendrückenden Kraft auf allen Punkten ihrer Oberfläche, aber in keinen anderen Richtungen, parallel waren. Aus dieser Thatsache leitet Brewster eine Erklärung der doppelten Strahlenbrechung krystallisirter Körper ab, indem er annimmt, dafs die Kraft, welche die Molecule zu den regelmässigen Formen der Krystalle vereinigt, in einer Richtung einen gröfseren Druck ausübe, als in einer anderen, welcher Druck aufhöre, wenn der Krystall geschmolzen oder sonst flüssig gemacht werde, wodurch auch die doppelte Strahlenbrechung aufhöre und durch Erstarrung nicht wiederkomme, wenn er dabei nicht wieder Krystallform annehmen kann; z. B. geschmolzener und wieder erstarrter Quarz bringt nicht die doppelte Strahlenbrechung hervor, welche Quarzkrystalle zeigen, zum Beweis, dafs das Phänomen keine Eigenthümlichkeit der Molecule ist. Hieraus entnimmt er ferner eine Erklärung der Eigenschaft gewisser Krystallformen, eine, oder zwei, oder drei Polarisationsachsen zu haben, und sucht endlich, durch Anwendung derselben Grunderklärung, das von Mitscherlich entdeckte Phänomen begreiflich zu machen, dafs sich die Winkel der polarisirenden Achsen, so wie die körperlichen Winkel bei einem rhomboëdrischen Krystall, mit der Temperatur ändern. 4) *Ueber die Wirkung, wel-*

*che von der Rückseite durchsichtiger Scheiben auf das Licht ausgeübt wird \*)*.

Es ist bekannt, daß Malus, der Entdecker der Lichtpolarisations-Phänomene, kein Verhältniß zwischen dem Brechungs- und Polarisationswinkel bei mehreren durchsichtigen Körpern, mit denen er darüber Versuche anstellte, auffinden konnte, und daß Brewster später dafür ein sehr einfaches Gesetz nachwies, daß nämlich der Index der Brechung gleich ist mit der Tangente des Polarisationswinkels, d. h. daß bei der vollkommensten Polarisation durch Reflection von der Oberfläche eines durchsichtigen Körpers der reflectirte Strahl mit dem gebrochenen einen rechten Winkel bildet. A. Seebeck (ein Sohn des berühmten Entdeckers der thermomagnetischen Erscheinungen) hat durch eine Reihe genauer Versuche die Richtigkeit dieses Gesetzes geprüft, und dasselbe mit der Erfahrung vollkommen übereinstimmend gefunden \*\*). — Zu seinen Versuchen nahm er Körper mit einfacher Strahlenbrechung, nämlich mehrere Glassorten, Flussspath, Opal, Pyrop und gelbe Blende, und es ergab sich dabei, daß die Abweichungen, welche zwischen den Resultaten der Versuche und der Berechnung statt fanden, nur mit sehr kleinen Größen um das Resultat der letzteren schwankten.

Challis \*\*\*) hat eine theoretische Erklärung der ungleichen Refrangibilität der Lichtstrahlen versucht, mit Zugrundlegung der Hypothese, daß das Licht in Undulationen bestehe. Ich muß natürlicherweise ganz auf seine Abhandlung verweisen.

Verhältniß zwischen dem Brechungs- u. Polarisationswinkel bei Körpern mit einfacher Strahlenbrechung.

Ungleiche Refrangibilität der Lichtstrahlen.

\*) Poggendorff's Annal. XIX. 518.

\*\*) A. a. O. XX. 27.

\*\*\*) Philosophical-Mag. and Annals of Philosophy, VIII. 169.



Zurückwer-  
fung des  
Lichts von  
ebenen Me-  
tallspiegeln.

Ueber die Bestimmung der Quantität von Licht, welches von ebenen Metallspiegeln zurückgeworfen wird, hat Potter mehrere Versuche angestellt \*). Die Veranlassung dazu war die von ihm gemachte Beobachtung, daß die Quantität von reflectirtem Licht in dem Maafse geringer wurde, als das Licht in einer schiefen Richtung auf den Spiegel auffiel, was ganz das Gegentheil von dem ist, was Newton gefunden hatte. Zu diesem Endzweck construirte er sich ein Photometer, welches er auch beschreibt, und mittelst dessen er seine Vermuthung bestätigte fand; war z. B. der Einfallswinkel  $20^\circ$ , so verhielt sich das zurückgeworfene Licht zur ganzen Lichtmasse  $= 69,45:100$ ; bei einem Winkel von  $40^\circ = 66,79:100$ , und bei einem v.  $60^\circ = 64,91:100$ . Auch glaubt er durch seine Versuche erwiesen zu haben, daß sich das Reflectionsvermögen polirter Metalle nicht wie ihre Dichtigkeit verhalte; sondern bei senkrechtem Auffallen des Lichtes will er es fast ganz im Verhältniß zur speciüschen Wärme der Metalle gefunden haben.

Eigenschaften  
des Licht-  
Eindrucks auf  
das Sehorgan.

In einer ganz interessanten Abhandlung hat Plateau die Dauer und Stärke des Eindrucks, den ungleich gefärbtes Licht auf das Sehorgan ausübt, untersucht \*\*). Er fand, daß der stärkste und längste Eindruck in folgendem Verhältniß statt findet: weiß, gelb, roth und blau. Jedoch ist der Unterschied nicht groß; von Weiß und Gelb dauerte der Eindruck 0,35 einer Secunde, von Roth 0,34, und von Blau 0,32. Dagegen fand er, daß sich der Eindruck der beiden letzteren Farben in jedem Zeitmoment weniger veränderte, als der von den beiden

\*) Edinb. Journal of Science N. S. III. 278.

\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 304. 543.

ersteren. Die Versuche, wodurch er diese Verhältnisse bestimmte, sind einfach und sinnreich, und zeigen eine Menge interessanter Erscheinungen, in Betreff der Wirkung, die von Gemischen schnell wechselnder Farben, und von ungleich gefärbten und gestalteten, mit einer gewissen Geschwindigkeit sich kreisförmig bewogender Flächen, auf das Sehorgan hervorgebracht worden.

Von Matteucci und Barlocchi \*) sind Versuche angegeben worden, die beweisen sollen, daß die Sonnenstrahlen das Vermögen besitzen, in den Körpern, auf die sie fallen, electricischen und magnetischen Zustand hervorzubringen. Bei keinen Untersuchungen wird man leichter in Irrthümer geführt, als bei diesen, wie auch aus den im vorhergehenden Jahresb., p. 39., angeführten vermeintlichen photomagnetischen Erscheinungen, die eine Zeit lang die Physiker Europa's beschäftigten, zu ersehen ist. Nach Matteucci's Angabe divergiren die Goldblätter eines dem Sonnenschein ausgesetzten Electrometers, und gibt eine von dem Sonnenlichte bestrahlte Glasscheibe nach einer Weile deutliche Zeichen von Electricität. Nach Barlocchi zieht ein Magnet, der vorher höchstens nur 22 Unzen trug, wenn er 3 Stunden lang dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, 24 Unzen, und nach 21stündigem Aussetzen 44 Unzen. Um den electricischen Einfluß des Lichts zu beweisen, armirte Barlocchi einen Frosch mit Kupferdräthen, die an beiden Enden zu einer dünnen Scheibe ausgeplattet waren; diese wurden geschwärzt, und auf die eine liefs er den violetten Strahl des prismatischen Farbenbildes, und auf die andere den rothen fallen. Als nun da-

Vermögen  
der Licht-  
strahlen,  
Electricität  
u. Magnetis-  
mus zu erre-  
gen.

\*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 67. u. 69.

Bei diese Dräthe in leitende Berührung mit einander gesetzt wurden, geriethen die Muskeln des Frosches in Zuckung.

Phosphores-  
cenz, durch  
electr. Schlä-  
ge bewirkt.

Wie bekannt, zeigte v. Grotthufs schon vor 16 Jahren in Schweigger's Journal für Chemie und Physik XIV. p. 177., dafs die Eigenschaft des Chlorophans (Flufsspaths von Nertschinsk), bei gelindem Erhitzen leuchtend zu werden, wenn er sie durch stärkeres Erhitzen verloren hat, wieder hervorgerufen werde, wenn man dicht über seine Oberfläche mehrere starke Funken von electrischen Schlägen hinwegleitet, und dafs das Licht des electrischen Schlages im Allgemeinen die Eigenschaft habe, diejenigen Körper, die dessen fähig sind, phosphorescirend zu machen. Es ist mir nicht bekannt, dafs diese Angaben später einer Prüfung unterworfen worden wären, allein sie haben nun durch Pearsall \*) eine Bestätigung erhalten, welcher, dem Anschein nach unbekannt mit dem, was schon vorher über diesen Gegenstand gethan war, dieselben Versuche, wie Grotthufs, und mit denselben Resultaten angestellt hat. Er nahm zu diesen Versuchen Chlorophane, die ihre phosphorescirende Eigenschaft verloren hatten, mehrere Kalkspatharten und Diamanten. Mit dem Flufsspath glückte der Versuch immer, mit dem Kalkspath weniger gut, und mit den Diamanten varirte das Resultat auf die Weise, dafs manche von 12 bis 15 electrischen Schlägen phosphorescirend wurden, andere nicht.

Wärme.  
Polarisation  
der Wärme-  
strahlen.

Bérard und einige andere Naturforscher haben gefunden, dafs Wärmestrahlen von nicht leuchtenden Körpern, dieselbe Art doppelter Refraction

---

\*) The Journal of the Royal Institution of great Brit. I. 77.

und Reflection, d. h. Polarisation, erleiden, wie leuchtende Strahlen; und es wäre in der That sonderbar, wenn sie nicht mit jeder Art Radiation übereinkäme. Baden Powell \*) erhielt bei Wiederholung von Bérard's Versuchen keine Resultate, die eine Polarisation zu erkennen gegeben hätten, wie es ihm auch aus seinen eigenen Ideen über den Unterschied zwischen leuchtenden und wärmenden Strahlen, als dem Resultate seiner früher angestellten und bekannt gemachten Versuche, folgen zu müssen schien.

W. Weber \*\*) hat einige höchst interessante Forschungen zur Bestimmung der specifischen Wärme geschmeidiger Metalle angestellt. Diesen Forschungen liegt folgender Umstand zu Grund: Man spannt eine Saite von Metalldrath mittelst eines Gewichts auf, doch so, daß dadurch nicht die Elasticitätsgränze des Drathes überschritten, d. h. keine bleibende Verlängerung desselben bewirkt wird, und hat eine Anstalt, mittelst deren man den gespannten Drath, unbeschadet seiner Form, auf einer gewissen Länge so einklemmt, daß wenn das Gewicht weggenommen wird, er doch in dieser ganzen Länge gespannt bleibt. Genau in der Mitte dieses Stücks hat man ebenfalls eine Vorrichtung zum Fixiren der Saite, so daß, wenn die erste Einklemmung geöffnet, und also die eine Hälfte der Saite frei wird, sich die andere Hälfte doch unverändert gespannt erhält. Wird nun die Spannung in der freien Hälfte bis zu einem gewissen Grad vermehrt, und dann mittelst Einklemmens fixirt, so erhält man die beiden Hälften der Saite ungleich gespannt. Wird alsdann die Span-

Specifische  
Wärme fester  
Körper.

\*) Edinb. Journal of Sc. N. S. III. 279.

\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 177.

nung in der Mitte nachgelassen, so verkürzt sich die eine Hälfte, und verlängert sich die andere; die erstere, die an Volumen zunimmt, indem sich ihr Durchmesser vergrößert, kühlt sich ab, und die zweite, die sich verlängert und ein geringeres Volumen bekommt, erwärmt sich, und hierbei findet nun etwas ganz Analoges wie bei den Gasen statt, wenn man zwischen zwei gleichen Behältern, in denen Gas von verschiedenem Druck enthalten ist, eine mit einem Hahn versehene Communicationsröhre hat, und diesen Hahn öffnet, so daß sich die Gase mit einander in's Gleichgewicht setzen können, wobei denn bekanntlich die Temperatur in dem einen Behälter um eben so viel steigt, als sie in dem anderen fällt. Um ein Maass für die Wärme-Entwicklung zu haben, wurde sowohl die ganze Saite, als auch jede Hälfte für sich in ihrem ungleichen Spannungs-Zustand, gleichzeitig mit einer Stimmgabel in tönende Vibration gesetzt. Die dabei in einer gegebenen Zeit entstehenden Schwingungen wurden daraus berechnet, daß die Schallwellen der Saite, mit denen der Stimmgabel nicht gleiche Breite hatten (vergl. Jahresb. 1831, p. 1.), da die ungleichen Anzahlen ein Maass für die Spannung gaben, woraus die Temperatur-Veränderung berechnet werden konnte. In Betreff der Einzelheiten, die ausser den Gränzen dieses Berichtes liegen, muß ich auf die Abhandlung verweisen. Die Versuche wurden mit Dräthen der 4 Metalle: Eisen, Kupfer, Silber- und Platin, angestellt, und die Berechnungen gaben für die specif. Wärme dieser Metalle *bei constantem Volumen* folgende Zahlen, berechnet nach den dabei stehenden Zahlen für specifische Wärme bei constantem Druck, abgeleitet aus Dulong's und Petit's bekannter Arbeit.

	Const. Druck.	Const. Volum.
Eisen	0,1100	0,1026
Kupfer	0,0949	0,0878
Silber	0,0557	0,0525
Platin	0,0314	0,0259

Im Jahresb. 1829, p. 39., wurden Resultate von Versuchen angeführt, die Despretz zur Bestimmung des Wärmeleitungs-Vermögens verschiedener Metalle angestellt hatte, worunter Platin als ein besserer Wärmeleiter als Kupfer und Silber aufgeführt ist, und wovon ich in einer Note zu zeigen suchte, daß diese Angabe nur in einem Schreibfehler bei der Aufstellung ihren Grund haben könne. Fischer \*) hat einige Versuche angeführt, die bestätigen, was schon vorher allgemein bekannt war, daß unter den Metallen Platin zu den schlechteren Wärmeleitern gehört.

Wärmeleitungs-Vermögen des Platins.

Derselbe \*\*) gibt ferner an, bei dem bekannten Leidenfrost'schen Versuch (Jahresber. 1830, p. 45.) gefunden zu haben, daß die Temperatur des auf einem heißen Metall rotirenden Wassertropfens nicht höher als  $+70^{\circ}$  sei. Wie er es gefunden habe, ist nicht angegeben, was hier doch von wesentlicher Wichtigkeit gewesen wäre. Da er fand, daß Alkohol und Aether dieselbe Rotations-Erscheinung zeigen, und dabei den bekannten Geruch von Alkohol- oder Aether-Dämpfen geben, wenn sie in Berührung mit erhitztem Platin zersetzt werden, so schließt er daraus, daß diese Flüssigkeiten nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werden, gleich als wenn in den gewöhnlichen Glühlampen mit Platindrath und Alkohol, letzterer nicht erst unzersetzt verflüchtigt,

Leidenfrost'scher Versuch.

\*) Poggendorff's Annal. XIX. 507.

\*\*) A. a. O. pag. 514.

und sein Gas dann in Berührung mit dem Platin zersetzt würde. Wiewohl es ganz klar ist, daß dasselbe geschehen müsse, wenn ein Alkoholtropfen in einem stark erhitzten Platinlöffel rotirt, so nimmt doch Fischer nicht an, daß es so geschehe, und beweist durch diese Annahme, daß auch der Wassertropfen nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werde. Man versteht nicht, wie physikalische Angaben der Art in ein gutes wissenschaftliches Journal gelangen können.

Versuche  
über Wärme-  
leitung im  
verschlosse-  
nen Raum.

Lechevallier \*) führt mehrere Versuche an, durch welche er beweisen will, daß kochendes Wasser, wenn es in ein weißglühendes Gefäß gegossen wird, welches man fortdauernd in dieser Temperatur erhält, von  $100^{\circ}$  bis zu ungefähr  $+95^{\circ}$  abgekühlt werde. Die Versuche, wodurch er diesen Unterschied in der Gradzahl bestimmt, scheinen keine Berücksichtigung zu verdienen; jedoch ist einer darunter von so unerwarteter und erstaunlicher Art, daß ich ihn hier erwähnen muß. Ein sechs Zoll langer Kupfercylinder, an dem einen Ende verschlossen, und von einem Zoll Durchmesser, hatte 8 Linien Durchmesser im Lichten, und also 2 Linien dicke Wände. Er wurde mit Wasser gefüllt und mit einem passenden, trockenen Propfen von Holz verschlossen, der noch, um besser zu schließen, 24 Stunden lang in Berührung mit dem Wasser quellen gelassen wurde, nachdem er vorher mit einer eisernen Klammer unbeweglich befestigt worden war. Der Cylinder wurde darauf in einer Schmiedeesse bis zum Glühen erhitzt, alsdann der Pfropfen herausgenommen und, da keine Wasserdämpfe herausdrangen, wurde der Cylinder mit einer Zange gefaßt und

---

\*) Journal de Pharmacie, Nov. 1830. p. 666.

umgewandt, wobei ein Theil vom Wasser ausfloß. Allein, wie Lechevallier hinzufügt, muß dies rasch geschehen, denn wenn der Cylinder etwas erkaltet, so geht das Wasser mit einem Knall, wie ein Pistolenschuß, weg, und der Cylinder wird, wenn er lose liegt, mit Heftigkeit zurückgeschleudert. Diesen Versuch hat er öfters mit gleichem Erfolg wiederholt, nur mit der Verschiedenheit, daß es nicht immer glückte, den Pfropfen absolut dicht schließend zu machen, und daher das Austreiben von ein wenig Wasser beim Erhitzen nicht stets zu verhüten war. Das Resultat dieses Versuchs wird so erklärt, daß unter diesen Umständen das Wasser nicht bis zum Kochen erhitzt werde, sondern daß nur die Temperatur der metallischen Umgebung glühend sei, woraus Lechevallier schließt, daß das Gesetz, nach welchem in einem verschlossenen Raum die Temperatur sich stets in's Gleichgewicht zu setzen sucht, unrichtig sein müsse. — Der Bericht über diese Versuche wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften, in der Sitzung vom 30. Aug. 1830, vorgetragen, und da die Akademie in solchen Fällen das Vorgetragene gewöhnlich einer Prüfung unterwerfen läßt, so wird es interessant sein, das Urtheil zu erfahren, welches über eine Angabe von so wenig wahrscheinlicher Natur gefällt worden ist. Indessen wäre hier an die ähnlichen merkwürdigen Versuche von Perkins zu erinnern, deren im Jahresbericht 1829, p. 60., Erwähnung geschehen, und die noch durch keine Wiederholung bestätigt worden sind.

Dove \*) hat gezeigt, daß bei dem Versuche Kälte-Erzeugung zur Hervorbringung hoher Kältegrade durch Verdun-

---

\*) Poggendorff's Annal. XIX. 356.



stung von Aether unter der Glocke der Luftpumpe die Temperatur bedeutend tiefer sinkt, wenn man zugleich Schwefelsäure anwendet, welche die Aetherdämpfe, gleich den Wasserdämpfen, condensirt. Bei einer Temperatur von  $+19^{\circ}$  im Zimmer, senkte er auf diese Weise die Temperatur eines in dem Vacuum befindlichen Thermometers unter  $-62^{\circ}$ .

Aus einigen Versuchen über die Verhältnisse, in denen Salmiak und Kochsalz, jedes für sich mit Wasser gemischt, die niedrigste Temperatur hervorbringen, hat Osann \*) auf ein allgemeines Gesetz geschlossen, welches ausdrücke, daß das rechte Verhältniß umgekehrt wie ihre Atomgewichte sei. Wenn z. B. 1 Atom Salmiak 657,1, und 1 Atom Wasser 112,4 wiegt, so ist das richtige Verhältniß zu einer Kältemischung 11,24 Salmiak und 65,71 Wasser; allein um allgemeine Gesetze festzustellen, möchte wohl eine grössere Anzahl von Versuchen erforderlich sein, als die zwei, die Osann anführt.

*Electricität.*  
Discussio-  
nen über die  
erste Ursache  
der hydro-  
electrischen  
Erscheinun-  
gen.

Die Untersuchungen über die Ursache der Electricitäts-Erregung in dem hydroelectrischen Paare haben mehrere Physiker beschäftigt. In den vorhergehenden Jahresberichten erwähnte ich der von Aug. de la Rive und von Pfaff hierüber angestellten Versuche; erstere beabsichtigten zu zeigen, daß die Electricität nicht, wie Volta bewies, eine Folge des Contacts ungleichartiger Körper, sondern eine Folge der chemischen Wirkung sei, die zwischen ihnen entweder in Flüssigkeiten oder auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit entstehen könne; Pfaff's Versuche sollten zeigen, daß der Contact electrische Vertheilung bewirke, wenn Feuchtigkeit, Sauerstoffgas und andere, für die chemische Wirkung nothwendige Umstände

\*) Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie. I. 101.

stände ausgeschlossen blieben. Gegen Pfaff äußert De la Rive \*): »Durch Anwendung von Condensatoren in ungleichen Medien bin ich zu Resultaten gelangt, die mit denen von Pfaff widerstreitend sind; denn ich habe ausgemittelt, daß die geringste Spur von Feuchtigkeit, die in der Luft oder dem Gas, worin der Versuch geschieht, zurückbleibt, hinreichend ist, um auf der Oberfläche des Zinks im Condensator chemische Wirkungen, und folglich electriche Erscheinungen hervorzubringen, die, was auch Pfaff sagen mag, hinsichtlich ihrer Natur mit dem übereinstimmen, was nach der Theorie, nach der die chemischen Wirkungen die Ursache der Electricität sind, statt finden muß.« Bei einem Gegenstand von so hohem Interesse, wie dieser, durften jedoch Angaben in so allgemeinen Ausdrücken, wie es hier geschah, nicht für Widerlegungen genau angegebener Versuche gerechnet werden; darum hat auch De la Rive einen Versuch hinzugefügt, der, seiner Meinung nach, unmöglich nach der Contacts-Theorie erklärbar ist. Es ist folgender: Auf die beiden Enden eines  $4\frac{1}{2}$  Zoll langen und  $\frac{3}{4}$  Zoll dicken hölzernen Cylinders befestigte er, nachdem dieselben schwach befeuchtet waren, das eine aber mehr als das andere, zwei Zinkstücke, die mit einem aufgelötheten Knopf von Messing versehen waren. Indem er den einen Messingknopf hielt, und mit dem anderen einen Condensator berührte, so zeigte dieser electriche Vertheilung, die eine überwiegende Oxydation des Zinks auf der feuchteren Seite andeutete. Diesen Versuch hält De la Rive nach der Contacts-Theorie für unerklärbar. Mir scheint er zu denen zu gehören, die weder für noch gegen die

---

\*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 440.

eine oder andere Theorie etwas beweisen; denn es ist bekannt, daß ein feuchter Zwischenleiter die Vertheilung der Contacts-Electricität steigert, so daß sie bemerkbar wird, wenn sie ohne denselben sich zu offenbaren nicht hinreichte, und daß kleine, oft unbekannte Umstände ungleiche Stücke desselben Metalls gegen einander zu Electromotoren machen.

Marianini \*) hat gegen De la Rive's Ansichten Versuche hervorgehoben, die von entscheidender Beschaffenheit zu sein scheinen. Er entnahm seine Einwürfe aus dem sowohl von ihm als von De la Rive bemerkten Umstand (Jahresb. 1829, p. 15., und 1830, p. 31.), daß nämlich ein Metall, wenn es dergestalt eine electrische Säule entladet, daß es allein zwei getrennte Schichten von feuchtem Zwischenleiter verbindet, selbst polarisch wird, und diese Polarität nachher noch eine Zeit lang behält, so daß ein Draht an dem einen Ende positiv, und an dem anderen negativ electrisch wird; und er hat gezeigt, daß auch die Polarität, welche durch den Contact mit Flüssigkeiten unter besonderen Zustellungen mit einem einzigen Paar zuweilen hervorgerufen werden, eine solche Polarität gibt. In Betreff des Einzelnen seiner Versuche verweise ich auf die Abhandlung. Marianini fand, daß Drähte von Silber, und selbst von Gold und Platin, die 24 bis 48 Stunden lang, unter den oben genannten Umständen, einigermaßen kräftige, electrische Säulen entluden, an dem einen Ende von so starker, wiewohl vorübergehender, positiver Polarität erhalten werden konnten, daß das edle Metall während dieses Zustandes gegen Zink positiv wurde, während das letztere negative Electricität annahm, was von dem elec-

---

\*) Annales de Chimie et de Ph. XLV. 28 u. 113.

tromagnetischen Multiplicator auf das Deutlichste nachgewiesen wurde. Andere, weniger negative Metalle zeigen dieses Verhalten noch leichter und oft schon nach einstündiger, fortdauernder Entladung einer electrischen Säule \*). — 'Wenn dieses Verhalten von Marianini richtig beobachtet und beurtheilt worden ist, so ist der Streit beendet; allein dasselbe kann auch von Fechner's schönem Versuch, der im letzten Jahresb., p. 22., angeführt wurde, gesagt werden. Im Uebrigen hat Marianini die von De la Rive aufgeführten Beweise gegen die electrochemische Theorie Punkt für Punkt zu widerlegen gesucht. Ich führe hier Nichts davon an, weil, wenn ein einziger Beweis bindend ist, alle anderen überflüssig sind. Marianini nennt De la Rive's Ansichten beständig *die electrochemische Theorie*, und scheint also gar nicht zu wissen, was darunter in der Chemie verstanden wird; und am Schlusse seiner Abhandlung wirft er einige Fragen über die Ursachen der Electricitäts-Erregung auf, die noch ferner zeigen, dass ihm die neuere electrochemische Theorie unbekannt ist.

Ein anderer Versuch, Volta's Theorie zu bestreiten, ist von Ritchie \*\*) gemacht worden. Die

---

\*) Im Ganzen ist dieser Beweis gegen De la Rive's Ansichten von der Ursache der electrischen Erscheinungen von ganz gleicher Art, wie der von Ritter's Ladungssäule entnommene, welche letztere, aus Kupferscheiben und aus in Kochsalzlösung getauchten Lappen construirt, chemisch und electrisch unwirksam ist, aber wirksam wird, nachdem sich eine electr. Säule eine Zeit lang durch sie entladen hat, worauf, wie Marianini zeigte, der angewandte feuchte Leiter mit einem neuen vertauscht werden kann, und die Scheiben dennoch electrische und chemische Wirkungen hervorbringen.

\*\*) Edinb. Journal of Science N. S. H. 150.

von ihm angeführten Versuche sind jedoch nicht neu und schon früher in derselben Absicht angewandt und erklärt worden, und einige sind von der Art, daß die Theorie, die er vertheidigen zu müssen glaubte, nämlich De la Rive's Ansichten, eine bedeutende Veränderung erfordern würde, um damit übereinstimmend zu werden; allein worin diese Veränderung bestehen soll, hat er nicht angeben wollen, indem er äußert, es sei seine Meinung gewesen, lieber das Alte wegzureißen und nur Materialien für das Neue zu sammeln.

Fechner \*) hat, mit Anwendung des im letzten Jahresb., p. 36., erwähnten Multipliers, zu erweisen gesucht: 1) daß die Summe der electromotorischen Kräfte von Zink-Zinn und Zinn-Kupfer gleich ist der von Zink-Kupfer; und 2) daß die electromotorische Kraft unabhängig ist *a*) in einem gewissen Grad von der Beschaffenheit und den Dimensionen des feuchten Zwischenleiters, und *b*) von der GröÙe der electricitätserregenden Fläche. In Betreff der Untersuchung selbst, welche zu diesem Resultat führte, muß ich auf seine Abhandlung verweisen.

Electrische  
Polarität zwi-  
schen homo-  
genen Me-  
tallen.

Oersted's bekannte Entdeckung, daß electrische Polarität erregt werden kann zwischen Stücken desselben Metalls, wenn man sie entweder gleichzeitig, bei ungleich großer Oberfläche, in Flüssigkeit eintaucht, oder wenn man bei gleich großer Oberfläche, das eine eher als das andere eintaucht, ist von Wetzlar einer Prüfung unterworfen worden, in der Absicht alle hierüber von Oersted, Davy, mir u. a. gegebenen Erklärungen zu beleuchten \*\*). Aus seinen Versuchen zieht er den Schluß, daß zwei

\*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. III. 17.

\*\*) A. a. O. I. 302.

homogene Metallstücke eigentlich nicht dadurch electricische Polarität hervorbringen, daßs ungleich große Oberflächen gleichzeitig in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, indem dabei die durch den Multiplikator sich verrathende Polarität nach wenigen Augenblicken verschwinde und stets äußerst schwach und eher für eine Folge des Umstandes zu halten sei, daßs man die größere Oberfläche als länger eingetaucht betrachten könne; — eine Erklärung, die mir indessen nicht Wetzlar's Meinung hinreichend zu rechtfertigen scheint, hiermit das von Oersted angegebene Factum, daßs das Eintauchen ungleich größer Oberflächen Polarität hervorbringe, wie schwach und wie bald vorübergehend sie auch sei, widerlegt zu haben. Dagegen in Betreff der durch ungleichzeitiges Eintauchen entstandenen Polarität, so findet er dies begründet; allein gegen alle bis jetzt gemachten Versuche der Erklärung führt er Widerlegungen an, deren volle Beweiskraft erst dann recht deutlich einzusehen wäre, wenn die richtige Erklärung käme; und er fügt hinzu, daßs Resultate seiner eigenen Versuche, die in einer Fortsetzung seiner Arbeit mitgetheilt werden sollen, darthun werden, wie unmöglich es sei, nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Electricitätslehre genügende Rechenschaft von der Ursache dieser Erscheinungen zu geben. Diese Fortsetzung ist noch nicht mitgetheilt.

Ohm hat seine Speculationen über die mathematische Theorie der Contacts-Electricität und der damit hervorgebrachten Erscheinungen fortgesetzt \*).

In einer sehr weitläufigen Abhandlung \*\*) hat derselbe darzuthun gesucht, daßs das bisher so schwer

Unipolare  
Leiter.

\*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. I. 393.

\*\*) A. u. O. II. 385., III. 82.,

zu erklärende Phänomen der unipolaren Leiter auf einer Zersetzung beruhe, wodurch auf dem einen Pole unleitende Verbindungen gebildet werden. Das Phänomen, so wie es von Erman, dem Entdecker desselben, beschrieben wurde, ist folgendes: Wenn man die unteren ungleichnamigen Pole zweier gleich großer und isolirter Säulen mit einem Metalldrath mit einander verbindet, indem man von jedem der freistehenden oberen einen Metalldrath ableitet, und diese Dräthe nicht in unmittelbare Berührung mit einander setzt, sondern in einem kleinen Abstand von einander in Natronseife, die durch langes Austrocknen in der Wärme von allem Wasser befreit ist, oder in die Flamme von brennendem Phosphor einführt, so entladen sich die Säulen durch diese Körper; berührt man aber alsdann mit einem dritten Metalldrath, der mit der Erde in leitender Berührung steht, die Seife oder die Flamme, so hört die Entladung auf, und im ersteren Falle, d. h. aus der Seife, wird die Electricität des positiven Poles, und im zweiten Falle die des negativen Poles nach der Erde abgeleitet, während die des entsprechenden wie in einer Säule gesteigert wird, deren einer Pol mit der Erde verbunden; und der andere gut isolirt ist. Ohm erklärt dies folgendermaassen: Durch die electriche Entladung wird die Seife zersetzt, zu dem einen Pol geht Natronhydrat, und zu dem andern die fetten Säuren. Ersteres ist ein Leiter der Electricität, die letzteren Nichtleiter; daher wird der Drath vom negativen Pol von einem Nichtleiter umgeben, während der vom positiven Pol mit der Seife in leitender Berührung steht. Ableitung der Electricität von der Seife kann daher den letzteren Pol entladen, nicht aber den ersteren, dessen electriche Tension gesteigert wird. Ohm versuchte,

auf gleiche Weise concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, und fand, daß sich unter gleichen Umständen der Drath des positiven Poles mit einem unleitenden Ueberzug bedeckte, wodurch bei Ableitung der Electricität von der Säure die electrische Tension des  $+$  Poles gesteigert wurde. Diese Erklärung ist sehr einfach, allein durchaus nicht zureichend. Ich brauche nur an Erman's schönen Versuch zu erinnern, bei welchem der von Davy's Glühlampe aufsteigende Dampf den Pol einer trocknen electrischen Säule entlud, aber den entsprechenden isolirte. Eine Theorie, die nicht alle Erscheinungen von Unipolarität erklärt, kann nicht die richtige sein.

Becquerel \*) hat seine in den früheren Jahresberichten angeführten Versuche über Hervorbringung chemischer Verbindungen durch äußerst schwache, aber lang dauernde electrische Entladung, wie sie in einem einzigen hydroelectrischen Paar erhalten werden kann, fortgesetzt. Er hat zu diesem Endzweck einen neuen und bequemerem Apparat erfunden, der eine Menge Abänderungen in der Zustellung zuläßt. Die Resultate solcher Versuche fallen nun gänzlich in das Gebiet der eigentlichen Chemie. Die angeführten Versuche haben keine früher unbekannte Verbindungen hervorgebracht, mit Ausnahme eines Doppelcarbonats von Kupfer und Natron in blauen Krystallen. Unter den zur Zersetzung angewandten Flüssigkeiten verdient kohlenschwefliges Schwefelkalium genannt zu werden, aufgelöst theils in Wasser, theils in Alkohol, woraus Schwefel in länglichen Octaëdern angeschossen erhalten wurde.

Electrisch-  
chemische  
Wirkungen.

Matteucci \*\*) hat gefunden, daß bei der Zer-

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 131.

\*\*) A. n. O. XLV. 322.



setzung von Kupfer- oder Silbersalzen durch die electricische Säule, am — Pol Wasserstoffgas entwickelt und Metall reducirt werde, wenn die Intensität der Säule in einem gewissen Grade stark ist, daß nur Metall reducirt werde, wenn sie schwächer ist, und daß, wenn sie noch schwächer ist, das Salz nur in Säure und Basis zerlegt werde. — Statt der evidenten Erklärung für diese Erscheinung, daß nämlich, wenn die zersetzende Kraft äußerst schwach ist, nur diejenige Verbindung zersetzt wird, die von der schwächsten Verwandtschaft, nämlich der der Säure zur Base, abhängt, daß aber bei steigender Kraft auch die Basis, und bei noch mehr steigender auch das Lösungsmittel zersetzt wird, — zieht er daraus den Schluß, daß die Reduction des Metalles durch das Wasserstoffgas geschehe, weil, wenn die Zersetzungskraft zur Zersetzung des Wassers zu schwach sei, das Oxyd unzersetzt abgeschieden werde. Ich würde in diesem Bericht ein solches unbedeutendes Product nicht berührt haben, wenn es nicht die Redaction der Annales de Chimie et de Physique für der Mühe werth gehalten hätte, dasselbe aus dem Italienischen in ihr vortreffliches Journal zu übertragen.

Physiologische  
Phänomene der  
Electricität.

Nobili \*) hat Untersuchungen angestellt über das Verhalten eines präparirten Frosches bei abnehmender Vitalität zur electricischen Entladung eines einfachen Paares. Von den hinteren Extremitäten des Thieres wurde die eine ganz, und die andere auf die Weise vom Körper getrennt, daß sie nur durch den Schenkelnerven damit im Zusammenhang blieb, und ein so langes Stück vom Nerven bloßgelegt, daß die Versuche unmittelbar auf dem ent-

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 60.

blößten Theil angestellt werden konnten. Als Electromoter wurde ein Bogen von Metalldrath angewendet, dessen einer Schenkel aus Kupfer, und der andere aus Platin bestand. Der Bogen wurde abwechselnd so applicirt, daß die positive Electricität in der Richtung vom Rückenmark zum Bein, und in der umgekehrten Richtung ging; wir wollen die erstere directe, und die letztere umgekehrte Richtung nennen. Wenn der Frosch frisch präparirt war und noch so viel Leben behalten hatte, als nach einer solchen Tortur möglich war, entstanden Zuckungen in der freihängenden Extremität, sowohl beim Schließen als beim Oeffnen der Kette, beide bei directer und bei umgekehrter Richtung. Nachdem die Lebenskraft nach einiger Zeit gesunken war, stellte sich bei directer Richtung starke Contraction ein, wenn die Kette geschlossen, eine schwache, wenn sie geöffnet wurde, und in umgekehrter Richtung keine Zuckung beim Schließen, aber eine starke beim Oeffnen, und nachdem dies eine Zeit lang gedauert hatte, entstanden nur beim Schließen der Kette in directer Richtung Zuckungen, nicht aber bei ihrem Oeffnen, und weder beim Schließen noch Oeffnen in umgekehrter Richtung. Diese Thatsachen haben weitläufige theoretische Betrachtungen über den physiologischen Verlauf veranlaßt, in Betreff welcher ich aber auf Nobili's Abhandlung verweise.

Auch Marianini \*) hat einige Erklärungen gegeben über die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführte sonderbare Thatsache, daß die positive Electricität in directer Richtung Zuckungen, und in umgekehrter nur Schmerz hervorbringe. Nach ihm

---

\*) A. u. O. XLIII 320.

seien die Zuckungen im ersteren Falle idiopathisch, im letzteren sympathisch. Da dies ausser dem Bereich meines Berichtes liegt, muß ich auf die citirte Erklärung selbst verweisen.

Vergleichbare  
Galvanometer.

Nobili \*) hat versucht, das schwierige, aber wichtige Problem zu lösen, electromagnetische Multiplicatoren zu construiren, deren Angaben mit einander so vergleichbar wären, daß gleiche Abweichungen der Magnetnadel einem electrischen Strom von gleicher Stärke entsprächen. Es ist unmöglich, ohne Figur eine Vorstellung von diesem Vorschlag zu geben, dessen Zweckmäßigkeit erst durch Versuche von mehreren Naturforschern entschieden werden könnte.

In ähnlicher Absicht schlägt Ritchie \*\*) vor, eine doppelte invertirte Magnetnadel in einem electrischen Multiplicator auf einem feinen Glasfaden zu befestigen, dessen Drehung die electrische Kraft messen würde. Auf diese Weise fand er, daß die GröÙe der Drehung in directem Verhältniß steht mit der GröÙe der Fläche des eingetauchten Paares, und daß sich die Quantität des electrischen Stroms umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung zwischen dem Kupfer und Zink in der electromotorischen Flüssigkeit u. s. w.

Ein thermomagnetischer Multiplicator, das empfindlichste aller Thermoscope.

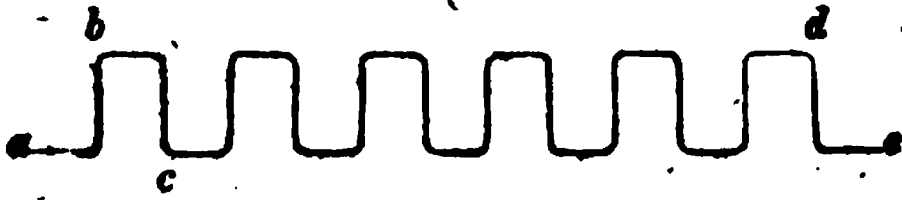
Nobili \*\*\*) hat ein Instrument beschrieben, welches für die Physik von großer Wichtigkeit zu werden scheint. Es ist ein thermomagnetischer Multiplicator, der durch die Magnetnadel Temperaturunterschiede angibt, die auf keine andere Weise entdeckbar sind. Das Instrument selbst besteht aus

\*) A. a. O. pag. 146.

\*\*) Journal of the royal Institution I. 29.

\*\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 245.

sechs zusammengelötheten Wismuth- und Antimon-Paaren, von der Form, wie beistehende Linie zeigt:



Das erste Antimon-Stück ist  $ab$  und das erste Wismuth-Stück  $bc$ , und so abwechselnd bis zum Wismuth-Stück  $de$  am anderen Ende. Man denke sich nun, daß diese Vorrichtung, statt in einer Ebene von einem Ende zum anderen zu gehen, zirkelförmig gemacht ist, so daß  $a$  und  $e$  einander nahe zu liegen kommen, und daß das Ganze in einer Büchse befestigt ist, worin es mit einem nichtleitenden Kitt umgossen wird, so daß nur die in die Höhe stehende Bogenreihe  $bd$  etwas über dem Kitt erhöht bleibt. Zuvor aber werden die Enden  $a$  und  $e$  durch Löthung jedes an einen Kupferstreifen befestigt, die an der Seite der Büchse hervorstecken, und vermittelst deren die Leitung zu einem passenden Multiplicator gemacht werden kann. Diesen construirt man am besten aus starkem Kupferdrath in weniger Windungen als bei dem gewöhnlichen, aus bekannten Gründen, und versieht ihn mit empfindlichen invertirten Nadeln, wie zuerst von Nobili erfunden wurde. Wird der in der Büchse befindliche Apparat mit dem Multiplicator verbunden und die Temperatur der unbedeckten Bogenreihe nur um einen Grad verändert, so entsteht sogleich eine Abweichung der Magnetnadel; bei 2 Graden ist die Abweichung von 30 zu 40. Als empfindliches Thermoscop wird diese Vorrichtung von Nichts anderem übertroffen; setzt man sie z. B. unter die Glocke einer Luftpumpe, so bewirkt eine Luftverdünnung, welche die Nadel von Breguet's Thermometer um

10 bis 12 Grade verrückt, eine Abweichung der Nadel im Multiplicator von 150 Bogengraden. Da der Multiplicator auswendig stehen kann, so hat sie den Vortheil, daß sie auch zur Bestimmung von Temperatur-Veränderungen in undurchsichtigen Gefäßen anwendbar ist. Nach Nobili's Meinung könnte dieses Instrument versucht werden, zu bestimmen, ob beim Zusammendrücken von Wasser Wärme entsteht, zur Bestimmung der ungleichen wärmenden Kraft der verschieden gefärbten Strahlen, und zu Versuchen über strahlende Wärme, für welche sowohl Melloni als er selbst dieses Instrument noch anwendbarer gemacht hat, welche letztere Veränderung, nebst Versuchen über strahlende Wärme, die er in Gemeinschaft mit Melloni anzustellen beabsichtigt, Nobili künftig noch beschreiben wird. Als einen Anfang gibt er an, daß man vermittelst dieses kleinen Apparats in dem Focus eines Brennspiegels deutliche Zeichen von Kältereaction erhalte, wenn man in einer Entfernung von 6 Fuß vom Spiegel ein Stück nasses Leinen aufhängt, welches durch die Verdunstung nur um 1 Grad kälter ist als die umgebende Luft.

Electricitäts-  
Erregung  
durch  
Wärme.

Muncke \*) hat einige Versuche angeführt, die beweisen sollen, daß durch Temperaturwechsel Electricität erregt werden könne; sie sind analog denen von Fresnel, im Jahresbericht 1827, angeführten, daß nämlich durch Erwärmung eine Repulsion bewirkt werde zwischen einer erwärmten Glasfläche und daran hängenden leichten Körpern. Ich verweise hierüber auf Muncke's Abhandlung. Meine individuelle Meinung in Betreff der Erklärung dieser Versuche ist, daß ihre Ursache nicht in einer

---

\*) Poggendorff's Annal. XX. 417.

Electricitäts-Entwicklung besteht, sondern dafs sie von Strömen von (wenn auch sehr verdünnter) Luft herrühren, hervorgebracht durch Temperatur-Verschiedenheiten, wie es auch Pouillet bei Erklärung von Fresnel's Versuchen (Jahresb. 1830, p. 43.) so vortrefflich nachgewiesen hat.

Pfaff \*) und Moll \*\*) haben einen Versuch von Sturgeons beschrieben, der alle Aufmerksamkeit verdient. Aus einem Stück weichen Eisen von z. B. 15 Zoll Länge und  $\frac{1}{4}$  Z. Dicke läfst man sich einen Hufeisen-Magnet machen, dessen Polenden nahe zusammengebogen werden, während er oben in der Biegung 3 bis 4 Zoll Quer-Durchmesser haben kann. Diesen Eisenmagnet umwindet man mit einem Kupferdrath von  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke und 10 Fufs Länge, so dafs er ungefähr 170 Windungen um das Eisen bildet. Werden die beiden Enden dieses Drathes, am besten durch Quecksilber, mit einem gröfseren einfachen Zinkkupfer-Paar in vollkommen leitende Verbindung gesetzt, so wird das Hufeisen mit einer erstaunlichen Kraft magnetisch, so dafs es, wenn z. B. das Paar mit 200 Quadratzoll in eine sehr verdünnte Salpetersäure eingetaucht ist, den Anker ungerechnet 10 Pfund trägt, und bei Moll's Versuch, wo das Paar mehrere Quadratfufs grofs war und das Hufeisen gröfsere Dimensionen hatte, konnte die magnetische Kraft so verstärkt werden, dafs es  $1\frac{1}{2}$  Centner trug; allein darüber ging sie nicht, weder durch Vergröfserung des Paares, noch Verlängerung des Hufeisens. Bei Anwendung eines kupfernen Hufeisens entstand keine Wirkung, und wenn der umwickelte Kupferdrath feiner war, wurde

*Magnetische Kraft.  
Electromagnetische Ladung von weichem Eisen.*

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 273.

\*\*) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 209.

die Wirkung in bedeutendem Grad schwächer, obgleich die Anzahl der Windungen vermehrt war. Statt des Kupfers kann Messing genommen werden, es läßt sich aber nicht, ohne angegriffen zu werden, in Quecksilber tauchen. Wird die Leitung unterbrochen, so fällt das Gewicht augenblicklich ab, obwohl das Eisen noch einige Zeit polarisch bleibt und noch einige Loth trägt. Ein Hufeisen von gehärtetem Stahl wird lange nicht so magnetisch, und bei gleichen Dimensionen wird die höchste Kraft erlangt, wenn weiches Eisen zuerst mit Seide, und alsdann, wie vom Kupferdrath erwähnt wurde, mit einem dicken Eisendrath umwunden wird. Mit einem dergestalt magnetisch werdenden Hufeisen kann man während der Ausladung Stahl, wie mit einem gewöhnlichen Hufeisenmagnet, magnetisiren.

Veränderungen der Intensität des Erdmagnetismus.

Riefs und Moser \*) haben die von Poisson angegebene Methode, die Veränderungen in der Intensität des Erdmagnetismus mit völliger Sicherheit zu bestimmen (Jahresb. 1827), untersucht und ihre Bewährtheit und Anwendbarkeit bestätigt gefunden; sie haben in Folge hiervon eine Reihe von Untersuchungen über die täglichen Veränderungen der Intensität der Erdpolarität von Anfang Mai bis zum Sommersolstitium angestellt. Folgende kleine Tabelle zeigt die mittlere Intensität.

	Am Morgen.	Am Abend.	Am Tage.	Variations-Verhältniß.
d. 5. bis zum 13. Mai.	1—0,007873	1—0,003164	1—0,005519	1,00426
d. 21. — — 29. —	1—0,007415	1—0,003656	1—0,005535	
d. 30. Mai b. z. 7. Juni.	1—0,007138	1—0,004642	1—0,005890	1,00321
d. 8. bis zum 24. Juni.	1—0,008530	1—0,004649	1—0,006589	

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 220.

Das Verhältniß der täglichen Variationen im Mai bis zum 1. Juni war  $\approx 1,00104$ , d. h. die tägliche Veränderung war geringer im Juni als im Mai, wie es auch schon Hansteen gefunden hatte. Diese Resultate gelten jedoch nur von dem horizontal wirkenden Theil der Erdpolarität.

Eine Reihe von Untersuchungen von analoger Natur ist mit einem von Gambey verfertigten Instrument in den Freyberger Gruben, 70 Meter unter der Erdoberfläche und in einer beständig unveränderten Temperatur, von Reich angestellt worden \*). Die Versuche konnten nur an einem Tage im Monat angestellt werden, und zwar ein Versuch Morgens gegen 7 Uhr, und einer Abends zwischen 7 und 8 Uhr. Folgendes Schlufsergebnat zeigt das Verhältniß der horizontalen Kraft am Morgen zu der am Abend, erstere zur Einheit genommen.

den 8. März 1829	=	1 : 1,000732
— 10. April —		1 : 1,002614
— 8. Mai —		1 : 1,001437
— 4. Juni —		1 : 1,001045
— 5. Juli —		1 : 1,001306
— 1. August —		1 : 1,002838
— 2. Sept. —		1 : 1,000619
— 3. Octob. —		1 : 0,999739
— 3. Januar 1830	=	1 : 0,997213
— 4. Febr. —		1 : 0,999216

Die Unsicherheit in diesen Bestimmungen kann höchstens bis zu 0,00013 gehen.

Von Moser \*\*) ist eine sehr interessante Abhandlung über eine Methode, die Veränderungen in der Richtung des Erdmagnetismus zu bestimmen, nebst

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 57.

\*\*) A. u. O. XX. 431.



einigen Versuchen ihrer Anwendung mitgetheilt worden. Diese Methode geht dahinaus, die Veränderungen so zu vergrößern, daß sie in allen Fällen bemerkbar sind; sie wurde, ihrem Princip nach, zuerst von Biot angegeben, der aber damit noch keine zuverlässig berechenbare Angaben erlangen konnte, was aber nun Moser glücklich zu sein scheint, und wovon einige angestellte Beobachtungen Beweise liefern.

Declination  
der Magnet-  
nadel im asia-  
tischen Ruß-  
land.

v. Humboldt \*) hat die auf seiner Reise in Sibirien im Sommer 1829 angestellten magnetischen Beobachtungen mitgetheilt, mit denen wir nun hoffentlich bald die von Hansteen in denselben oder den angränzenden Gegenden gemachten vergleichen werden können.

Verein für  
magnetische  
Beobachtun-  
gen.

Schon im vorbergehenden Jahresb., p. 44., geschah des von v. Humboldt gestifteten Vereins, zur Anstellung gleichzeitiger magnetischer Beobachtungen auf weit von einander entfernten Punkten der Erde, Erwähnung. Die vorläufig bestimmten Beobachtungszeiten sind folgende:

den 20. und 21. März,

— 4. — 5. Mai,

— 21. — 22. Juni,

— 6. — 7. August,

— 23. — 24. Septemb.,

— 5. — 6. Novemb.,

— 21. — 22. December.

Von 4 Uhr Morgens  
am einen Tage bis zur  
Mitternacht nach dem  
darauf folgenden Tage,  
in jeder Stunde einmal  
bei Tag und bei Nacht

Sollte es zu beschwerlich scheinen, zu allen diesen Zeiten zu beobachten, so wünscht man, daß wenigstens diejenigen während der Solstitiums- und Tagesgleichenzeiten beobachtet werden.

Die

\*) A. a. O. XVIII. 355.

Die erste Sammlung von einem Theil der Beobachtungsorte ist von Dove \*) zusammengestellt und die Resultate mit einander verglichen worden. Aus dieser ersten Vergleichung konnten natürlicher Weise keine für diesen Bericht geeignete allgemeine Resultate erhalten werden, allein sie reichen hin zu zeigen, wie sehr man Ursache hat, von diesem vortrefflichen Institut wichtige Aufschlüsse zu erwarten.

Snow Harris. \*\*) hat, vermittelt eines, von ihm selbst erfundenen Apparats, die Gesetze zu bestimmen gesucht, nach denen sich die Wirkungen der magnetischen Polarität auf Eisen in Entfernung äußern, und hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, daß die magnetische Polarität, die Eisen durch die Nähe eines Magnets erlangt, in einem umgekehrten einfachen Verhältnisse der Entfernung des Eisens vom magnetischen Pol ab- oder zunehme; ferner daß sie direct proportional sei zur Stärke der Polarität des Magnets, und umgekehrt wie die Entfernung; und endlich, daß die Vertheilung der magnetischen Kraft direct variirt wie das Quadrat der Entfernung vom magnetischen Mittelpunkt.

Gesetze für die auf Entfernung wirkende magnetische Kraft.

E. H. und W. Weber \*\*\*) haben einen sehr bemerkenswerthen Versuch beschrieben. Sie hatten die Absicht, die Veränderung im specifischen Gewicht zu bestimmen, die ein Eisendrath durch eine gewisse starke Spannung erleidet, und hatten, um dies auszuführen, eine  $1\frac{1}{2}$  Zoll lange Glasröhre an beiden Enden mit einer eisernen Hülse versehen; an die eine derselben wurde ein Eisendrath befestigt, der durch ein an dem anderen Ende angehäng-

Außerordentlicher Druck durch Spiralwindungen.

\*) Poggendorff's Annal., XIX. 357.

\*\*) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 35.

\*\*\*) Poggendorff's Annal., XX. 1.

tes 4,15 Kilogramm schweres Gewicht angespannt wurde. Die Röhre wurde alsdann um ihre Achse gedreht, so daß sich der Drath auf der Röhre in einer Schraubenlinie aufwand, deren Gänge sich unmittelbar berührten, indem man beabsichtigte, das andere Ende des Drathes, nachdem er auf diese Weise einige Windungen gebildet hätte, unter fortdauernder Spannung in der anderen Hülse zu befestigen, alsdann abzuschneiden und zu wiegen. Allein als sie bis zur dritten Windung gekommen waren, zerbrach die Röhre, und auf eine solche Weise, daß sie bei jeder Windung etwas eingebogen und dann durchschnitten war, so daß einige Ringe ganz erhalten wurden. Durch nähere Berechnung dieses Versuchs hat W. Weber erwiesen, daß durch diese Vorrichtung ein Druck von nicht weniger als 526 Atmosphären für jede Umwindung entstand, und daß die  $1\frac{1}{2}$  Zoll lange Röhre, bei einem Umkreis von 24,2 Paar Linien, einem Druck ausgesetzt war, der 253 Centnern entsprach.

Allgemeine  
Eigenschaft-  
ten der Kör-  
per.  
Spec. Gew.

W. Weber \*) macht auf einen Fehler aufmerksam, der sich vielleicht in der Kenntniss vom spec. Gewicht des Wassers finden könne. Er verglich die Gewichts-Etalons einiger Länder, die ein bestimmtes Volumen Wasser als allgemeines Vergleichungsmittel haben, direct mit einander, und schließt aus dieser Untersuchung, daß die englischen Physiker bei Festsetzung ihres Gewichts das spec. Gewicht des Wassers um  $\frac{1}{1440}$  höher gehabt hätten, als die französischen. Diese Abweichung ist sehr groß, zieht man aber alle Elemente bei Erhaltung eines absolut reinen Wassers und einer auf allen Punkten der Masse unveränderten Temperatur in

---

\*) Poggendorff's Annal., XVIII. 608.

Erwägung, so läßt sich mit Sicherheit voraussagen, daß die Bestimmung des genauen absoluten Gewichts vom Wasser zu den größten Schwierigkeiten gehört. Eine hauptsächliche Ursache der Ungleichheit in den Angaben möchte daraus entspringen, daß man vielleicht an einem Orte zu den Bestimmungen ein luftfreies, und an einem anderen ein lufthaltiges Wasser genommen hat; allein dies macht nur einen geringen Bruch der angegebenen Unsicherheit aus.

Osann \*) hat Versuche über das spec. Gewicht der Körper angeführt; er fand, daß bei Wägung von rohen Platinkörnern das spec. Gewicht geringer ausfiel, wenn er ein großes Gewicht davon anwandte, und zwar sowohl in luftfreiem als in lufthaltigem Wasser. Wurden z. B. 70 Grammen zur Wägung genommen, so war das specifische Gewicht 17,3716, und bei 20 Grm. 17,4736. Dagegen war bei Wägung von Glas das Verhältniß ganz umgekehrt; denn dieselbe Glassorte, zu 115 Grammen genommen, hatte 2,4951 spec. Gewicht, und bei 1,18 Grammen nur 2,3165.

Ferner fand er, daß dieses Glas, wenn es von Neuem gewogen wurde, nachdem es eine Woche lang in Wasser gelegen hatte, sein spec. Gewicht auf 2,5055 erhöht hatte. Die Versuche geschahen alle auf die Weise, daß ein kleines Glas mit geschliffener Oeffnung, und zum Bedecken mit einer geschliffenen Scheibe versehen, zuerst mit Wasser gefüllt, und dann mit dem mit Wasser umgebenen Körper, dessen spec. Gewicht zu nehmen war, gewogen wurde. Die Luft wurde aus dem Wasser und den Zwischenräumen des einliegenden Körpers durch Aussetzung in den luftleeren Raum entfernt.

---

\*) Kastner's Archiv, II. 58. 271.

Osann schließt aus diesen Versuchen, daß die Abweichungen von der Capillarität des zerkleinerten Körpers herrühren, die einen schon in den Tausendtheilen bemerkbaren Fehler verursachen könne. / Er glaubt, diese Fehler würden kleiner, wenn das Glas nur zur Hälfte mit Stücken des zu wägenden Körpers angefüllt sei, und wenn letzterer vor der Wägung 8 Tage lang in Wasser gelegen habe. Der Grund der Wirksamkeit dieser Vorsichtsmaafsregeln ist nicht recht einzusehen, so wie man auch mit Recht die Prüfung dieses Verhaltens durch Wägungsmethoden hätte erwarten können, bei denen Temperatur-Veränderungen des Wassers von einem oder einigen Graden ohne Einfluß sind; was dagegen auf die Weise, wie Osann wog, sehr bemerkbare Verschiedenheiten auf der Waage geben mußte, selbst wenn sie nur so klein sind, daß das Thermometer nicht bemerkenswerth davon afficirt wird.

Maroseau \*) hat eine Vergleichung der Gradzahlen der jetzt in Frankreich gebräuchlichen Aräometer mit dem spec. Gewicht, dem sie entsprechen, mitgetheilt. Die verglichenen Aräometer waren das von Beaumé für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, das von Cartier für spirituöse Flüssigkeiten, und das in Frankreich neuerlich eingeführte Alcoolometre centigrade. Letzteres ist auch das bei uns (in Schweden) von der Regierung festgestellte, und ich werde daher Maroseau's entworfene Tabelle hier mittheilen. Die Temperatur ist  $+15^{\circ}$ ; die vierte Decimalstelle ist nach gewöhnlichen Regeln weggelassen.

---

\*) Journal de Pharmacie, XVI. 482.

Aräome- ter-Grade	Spec. Ge- wicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräome- ter-Grade.	Spec. Ge- wicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
0	1,00	1	46	0,943	2
1	0,999	2	47	0,941	1
2	0,997	1	48	0,940	2
3	0,996	2	49	0,938	2
4	0,994	1	50	0,936	2
5	0,993	1	51	0,934	2
6	0,992	2	52	0,932	2
7	0,990	1	53	0,930	2
8	0,989	1	54	0,928	2
9	0,988	1	55	0,926	2
10	0,987	1	56	0,924	2
11	0,986	2	57	0,922	2
12	0,984	1	58	0,920	2
13	0,983	1	59	0,918	2
14	0,982	1	60	0,915	3
15	0,981	1	61	0,913	2
16	0,980	1	62	0,911	2
17	0,979	1	63	0,909	2
18	0,978	1	64	0,906	3
19	0,977	1	65	0,904	2
20	0,976	1	66	0,902	2
21	0,975	1	67	0,899	3
22	0,974	1	68	0,896	3
23	0,973	1	69	0,893	3
24	0,972	1	70	0,891	2
25	0,971	1	71	0,888	3
26	0,970	1	72	0,886	2
27	0,969	1	73	0,884	2
28	0,968	1	74	0,881	3
29	0,967	1	75	0,879	2
30	0,966	1	76	0,876	3
31	0,965	1	77	0,874	2
32	0,964	1	78	0,871	3
33	0,963	1	79	0,868	3
34	0,962	2	80	0,865	3
35	0,960	1	81	0,863	2
36	0,959	2	82	0,860	3
37	0,957	1	83	0,857	3
38	0,956	2	84	0,854	3
39	0,954	1	85	0,851	3
40	0,953	2	86	0,848	3
41	0,951	2	87	0,845	3
42	0,949	1	88	0,842	3
43	0,948	2	89	0,838	4
44	0,946	1	90	0,835	3
45	0,945	2	91	0,832	3

Aräome- ter-Grade.	Spec. Ge- wicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräome- ter-Grade.	Spec. Ge- wicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
92	0,829	3	97	0,810	4
93	0,826	3	98	0,805	5
94	0,822	4	99	0,800	5
95	0,818	4	100	0,795	5
96	0,814	4			

### Gränze der Verdunstung.

In mehreren vorhergehenden Jahresberichten sind Wollaston's und Faraday's Untersuchungen über eine Gränze der Verdunstung erwähnt worden, und sie haben es bekräftigt, daß es eine solche gibt. Faraday hat die schon im Jahresbericht 1828 angeführten Versuche von dem Gesichtspunkt aus fortgesetzt, daß, wiewohl durch jene Versuche erwiesen sei, daß z. B. Zink, Schwefelsäure u. a. bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck der Luft, nicht im geringsten Grade verdunsten, doch zu vermuthen wäre, daß viele Körper, die zwar an und für sich nicht verdunsten, dies doch in Verbindung mit Wasser thun könnten, gleich wie wir bei den flüchtigen Oelen sahen, deren Kochpunkt sehr hoch ist, und die doch mit Wasser leicht überdestilliren, und daß aus diesem Grunde unsere Atmosphäre eine Menge sonst nicht flüchtiger, mit dem Wassergas abgedunsteter Körper enthalten könne, die in höheren Regionen wieder condensirt würden, und z. B. die herunter fallenden Meteorsteine erzeugten. Ob ein solches Verhalten wirklich statt finde, schloß Faraday in gut verschließbare Glasflaschen weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhren ein, die solche Substanzen enthielten, die auf einander wirken konnten, wenn sie durch die Verdunstung aus einem Glase in das andere übergeführt würden. So goß er z. B. in eine Flasche

eine klare Lösung von schwefelsaurem Natron mit einem Tropfen Salpetersäure, und in eine Glasröhre wurden Krystalle von Chlorbaryum aufgehängt. Als nach Verlauf von 4 Jahren die Flasche geöffnet wurde, war das Wasser verdunstet und das Baryumsalz aufgelöst, allein auf keiner Seite hatte sich schwefelsaurer Baryt gebildet. In einer anderen Flasche war in dieselbe eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gegossen, und in der Glasröhre lagen Stücke von geschmolzenem Kochsalz. Diese waren zu einer Lösung zerflossen, und das Silbersalz eingetrocknet, ohne daß sich aber Chlorsilber gebildet hatte. Durch Anwendung einer Menge verschiedener Stoffe, deren Aufzählung ich hier für überflüssig erachte, wurde auf diese Weise erwiesen, daß die Wasserdämpfe keine der im Wasser aufgelösten, nicht flüchtigen Stoffe mit sich führen, deren Verdunstung erst bei einer viel höheren Temperatur anfängt, als die Luft wirklich hat.

Im Jahresb. 1830, p. 65., erwähnte ich des von Brown angegebenen, höchst sonderbaren Umstandes, daß das Pulver von unorganischen, einfachen und zusammengesetzten Körpern, in Wasser eine Menge wie lebender Bewegungen zeige, und daß es mir nicht geglückt sei, etwas Aehnliches zu beobachten. Im vorigen Jahresb., p. 56., wurde bemerkt, daß diese Beobachtung von einigen Naturforschern als richtig befunden worden sei. Marx \*) indessen, mit einem vortrefflichen Dollond'schen Mikroskop versehen, war nicht glücklicher als ich, und Dutrochet \*\*) gibt an gefunden zu haben, daß sichtbare

Molecular-  
Bewegung  
nach  
Brown.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 173.

\*\*) Journal of Science, Litt. and Art. Jan. to March 1830, pag. 194.



Bewegungen entstehen von so kleinen Temperatur-Veränderungen, wie z. B.  $\frac{1}{800}$  Grad, unter dem Einfluß von Licht oder durch den Ton einer Bassaite u. dergl., daß aber die Bewegungen aufhören, wenn man nicht mehr Licht hinzuläßt, als ungefähr nöthig ist, um die im Wasser schwimmenden kleinen Körper im Gesicht zu behalten, und wenn man jeden Schall vermeidet. Es ist ziemlich sicher, daß die erwähnten Bewegungen in Brown's Versuchen, deren Wirklichkeit wohl nicht einem so anerkannt vortrefflichen Beobachter zu bestreiten sein möchte, durch solche oder analoge Umstände verursacht wären.

Volum-Veränderungen der Körper bei Verbindungen.

Polydore Boullay \*) hat Untersuchungen angestellt über die Volum-Veränderung, die einfache feste Körper bei Vereinigungen unter sich erleiden, indem er das specifische Gewicht der einfachen Körper verglich mit dem der daraus entsprungenen Verbindungen, und mit dem, welches nach der Rechnung als Mittelzahl der verbundenen einfachen Körper erhalten werden müßte. Wenn man sich eine Vorstellung vom Vorgang bei der Vereinigung einfacher Körper unter sich zu machen sucht, und dabei von atomistischen Ansichten ausgeht, so kann unter Volum-Veränderung stets nichts Anderes verstanden werden, als der ungleich große Raum, den eine gegebene Anzahl einfacher Atome vor und nach der Verbindung einnimmt; und das Resultat zeigt, ob die Atome in der Verbindung dichter, weniger dicht oder eben so dicht zusammen liegen, als in der allein aus einfachen Atomen bestehenden festen Materie. Dann aber müssen zufolge der mehrfachen möglichen Zusammenfügungsweise der Atome, sowohl bei gleicher relativer Anzahl derselben, wie wir weiter

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 166.

unten sehen werden, als auch bei veränderlicher Anzahl, eine große Menge von Veränderlichkeiten in dem Resultate entstehen, die wohl anfangs zu keinem allgemeinen Schlusse führen werden, aber durch ein fleissiges Studium dieser Verhältnisse zu schönen Entdeckungen in Betreff der mechanischen Structur zusammengesetzter Atome leiten können. Ersteren Umstand finden wir bei Boullay's Untersuchung eingetroffen. Er hat sich viele Mühe gegeben, mit aller Genauigkeit das spec. Gewicht mehrerer Körper zu bestimmen; ich werde darum die von ihm erhaltenen Wägungs-Resultate hier anführen;

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Antimonoxyd	$\ddot{\text{Sb}}$	5,778	In lang. Nadeln.
Antimonige Säure	$\ddot{\text{Sb}}$	6,525	
Silberoxyd	Ag	7,250	Aus salpetersaur.
Chlorsilber	Ag Cl	5,548	Silb, dch, überschüssiges Kali,
Jodsilber	Ag J	5,614	
Quecksilberoxyd	Hg	11,000	Durch Erhitzen
Quecksilberchlorid	Hg Cl	5,420	d. salpeters. Salzes,
Quecksilberchlortür	Hg Cl	7,140	
Quecksilberjodid	Hg J	6,320	
Quecksilberjodür	Hg J	7,750	
Zinnöber	Hg S	8,124	
Kupferoxydul	C	5,300	Natürl. Kryst,
Kupferoxyd	C	6,13	} Durch Erhitzen d. salpeters. Salzes.
Wismuthoxyd	Bi	8,968	
Zinnoxyd	Sn	6,900	

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Schwefelzinn	$\text{SnS}$	5,267	
Zinnschwefel	$\text{SnS}^2$	4,415	
Bleioxyd	$\text{Pb}$	9,500	
Bleisuperoxyd	$\text{Pb}$	9,190	
Jodblei	$\text{PbJ}$	6,110	
Zinkoxyd	$\text{Zn}$	5,600	
Eisenoxyd	$\text{Fe}$	5,225	
Eisenoxyd-Oxydul	$\text{FeFe}$	5,400	Durch Glühen in Wasserdämpf.
Eisensinter		5,48	
Kalkerde	$\text{Ca}$	3,179	
Chlorcalcium	$\text{CaCl}$	2,269	auch 2,214
Chlorbaryum	$\text{BaCl}$	4,156	— 3,860
Jodkalium	$\text{KJ}$	3,078	— 3,104

Bei Anwendung dieser und der anderen, schon früher von Schwefelmetallen bestimmten spec. Gewichte ergab es sich, daß alle von ihm untersuchten, nämlich von Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Antimon und Arsenik, ein größeres spec. Gewicht hatten, als jeder der Bestandtheile für sich. Dagegen hatten die Verbindungen von Jod mit Quecksilber, Silber, Blei und Kalium alle ein geringeres spec. Gewicht als die Bestandtheile für sich. Indem er untersuchte, ob das Contractions- oder Dilatations-Verhältniß gleich wäre bei Verbindungen von derselben relativen Atomenanzahl, ergab sich keine Analogie zwischen ihnen, weshalb er annimmt, daß von den untersuchten Schwefel- oder Jod-Verbindungen nichts auf die noch nicht untersuchten geschlossen werden könne. Hierbei möchte jedoch zu hoffen

sein, daß bei Vergleichung solcher Körper, bei denen die Analogie in der Zusammensetzung durch ihre Isomorphie nachzuweisen ist, auch Analogien im Verhältniß zwischen dem specifischen Gewicht der Verbindungen und der Bestandtheile gefunden werden könnten, wie man es für die Zusammenziehungen bei den Verbindungen gasförmiger Körper gefunden hat, die vielleicht mit dem Vorhergehenden in nahem Zusammenhang stehen. Im Uebrigen hat Boullay gezeigt, daß aus dem spec. Gewicht eines Oxyds auf das des Sauerstoffs, oder aus dem spec. Gewicht der Verbindung eines in fester Form unbekannten Körpers mit einem anderen nichts geschlossen werden könne; denn so ist z. B. das spec. Gewicht vom Chlorkalium bedeutend größer als das vom Kalium, so daß eine gewisse Anzahl Atomen von Chlorkalium  $\rightleftharpoons$  KCl einen geringeren Raum einnehmen, als die darin befindliche Anzahl Atomen von Kalium.

Prideaux \*) hat einen Versuch zur Bestimmung von Atomgewichten gemacht, der gewiß zu den unzuverlässigsten gehört, die jemals ausgedacht werden konnten. Er besteht darin, daß er aus Thomson's und meinen Atomgewichten Mittelzahlen gezogen und darnach eine Tabelle construirt hat. Die Mittelzahlen von Versuchen zu nehmen, die auf gleiche Weise und unter Beobachtung einerlei Vorsichtsmaafsregeln angestellt wurden, mag wohl zu richtigen Resultaten führen, da, was ein Versuch zu wenig gab, ein anderer zu viel gegeben haben kann. Allein eine Mittelzahl von mehr als 50 einzelnen Fällen zwischen Experimentatoren zu nehmen, die verschiedene Genauigkeit anwandten, ist ganz neu,

Atomgewichte.

---

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VIII. 161.

und bestimmt kann gesagt werden, daß die Resultate des einen nicht dadurch verbessert werden, daß man die des anderen verschlechtert.

Körper von  
gleicher Zu-  
sammen-  
setzung und  
verschiedenen  
Eigenschaf-  
ten.

In der physikalischen Chemie wurde lange als Axiom angenommen, daß Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich der Bestandtheile und ihrer relativen Mengen, nothwendig, auch einerlei chemische Eigenschaften haben müssen. Versuche von Faraday (Jahresbericht 1827) schienen zu zeigen, daß es hiervon eine Ausnahme geben könne, wenn zwischen zwei gleich zusammengesetzten Körpern der Unterschied statt findet, daß in die Zusammensetzung des einen noch einmal so viel einfache Atome eingehen, als in die des anderen, obgleich das gegenseitige Verhältniß zwischen den Elementen dasselbe bleibt; wie bei den beiden Kohlenwasserstoffgasen, dem ölbildenden Gase, welches  $\text{CH}$  ist, und dem anderen, von Faraday beschriebenen, mehr coërcibeln Gase, welches  $\text{C}^2\text{H}^2$  ist und also ein noch einmal so großes spec. Gewicht hat als ersteres. Hier ist also die Gleichheit in der Zusammensetzung nur scheinbar, denn die zusammengesetzten Atome sind doch bestimmt verschieden, die relative Anzahl der elementaren Atome ist zwar gleich, aber die absolute ist ungleich. Neuere Versuche haben nun gezeigt, daß sowohl die absolute als die relative Anzahl der elementaren Atome gleich sein könne, ihre Vereinigung unter sich aber dennoch auf so ungleiche Weise vorgehen kann, daß die Eigenschaften absolut gleich zusammengesetzter Körper ungleich werden. Zu einem solchen Resultat sind wir indessen nur allmählig geleitet worden. So z. B. hatte ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, daß es zwei Zinnoxyde von gleicher Zusammensetzung, aber ungleichen Eigenschaften gebe. Nicht

lange hernach wurde entdeckt, daß Liebig's Knallsäure und Wöhler's Cyansäure durchaus gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapacität haben. Fast jeder der vorhergehenden Jahresberichte enthielt einen Versuch, dieses Verhältniß durch eine, möglicher Weise nicht beobachtete Ungleichheit in der Zusammensetzung zu erklären, ohne daß sich diese aber jemals factisch bewiesen hätte. Dann kamen die von Clark e (Jahresb. 1830, p. 154.) beobachteten Verschiedenheiten zwischen geglühtem und nicht geglühtem phosphorsauren Natron, die ferner auch auf die Säure selbst ausgedehnt wurden (Jahresb. 1831, p. 81.) und der Gegenstand einer Untersuchung von Stromeyer \*) waren, der daraus den Schluß zog, daß »die Verschiedenheit zwischen der geglühten und der lange aufgelöst gewesenen Phosphorsäure nicht in einer quantitativen Verschiedenheit der Zusammensetzung liege, sondern nur durch die ungleiche Art, nach der die Bestandtheile mit einander vereinigt seien, und den ungleichen Grad von Condensation, den sie dabei erleiden, erklärbar sei.« Allein Stromeyer bemühte sich, dabei zu zeigen, daß die geglühte Phosphorsäure eine geringere Sättigungscapacität als die in Wasser aufgelöste habe, und diese sich zu einander wie 3:5 verhielten. An seinem Ort werde ich hierauf zurückkommen. Endlich ist durch eine von mir angestellte Analyse einer Säure organischen Ursprunges, der Traubensäure, diese absolute Identität in der Zusammensetzung zweier Körper bei verschiedenen Eigenschaften auf eine, wie ich zu sagen wage, entscheidende Art erwiesen worden. Die genannte Säure, von der ich unter den Arbeiten in der Pflan-

---

\*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, I. 139.

zenechemie noch mehr sagen werde, hat mit der Weinsäure gleiche Zusammensetzung; sie besteht aus denselben Elementen, verbunden in derselben Atomen-Anzahl, und hat absolut dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure. Will man sich in hypothetische Speculationen über ein solches Verhältniß einlassen, so will es scheinen, als könnten die einfachen Atome, woraus ein Körper zusammengesetzt ist, unter einander auf ungleiche Weise zusammengesetzt sein; woraus dann auch, mit den durch die Versuche erwiesenen Ungleichheiten im chemischen Verhalten, eine Verschiedenheit in den Krystallformen ihrer Verbindungen folgen müßte; auch hat es sich gezeigt, daß die Salze der Weinsäure anders krystallisiren, als die der neu untersuchten Säure, obgleich sie dieselbe relative Atomenanzahl Säure, Basis und Wasser enthalten. Hierdurch entsteht ein Zusatz zu Mitscherlich's merkwürdiger Entdeckung, daß Körper, aus ungleichen Elementen zusammengesetzt, diese aber, in gleicher gegenseitiger Atomenanzahl und auf gleiche Weise zusammengelegt, unter sich in gleicher Form krystallisiren oder, wie wir es nennen, isomorph sind, und dieser Zusatz besteht darin, daß es Körper gibt, die aus einer gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten, und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, daß sie unter einander heteromorph seien. Wenn sich diese Ansicht bei fortgesetzten Untersuchungen als richtig bestätigt, so hat hierdurch die Wissenschaft einen nicht unwichtigen Schritt in der Ausbildung unserer theoretischen Kenntnisse von der Zusammensetzung der Körper gethan. Da es nothwendig ist, für ge-

gebene Ideen bestimmte, und so viel wie möglich consequent gewählte Ausdrücke zu besitzen, so habe ich vorgeschlagen, Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften *isomerische* zu nennen, vom griechischen *ισομερης* (aus gleichen Theilen zusammengesetzt), und zur Unterscheidung isomerischer Körper mit analogen chemischen Eigenschaften in der lateinischen Nomenclatur den griechischen Artikel *παρα* anzuwenden, in demselben Sinn wie im Wort Paradoxon, dem zufolge z. B. die beiden Phosphorsäuren *Acidum phosphoricum* und *paraphosphoricum*, die beiden Cyansäuren *A. cyanicum* und *paracyanicum*, die beiden Weinsäuren *A. tartaricum* und *paratartaricum* heißen würden, woraus nachher *paraphosphas*, *paracyanas*, *paratartras* gebildet würde; auf gleiche Weise könnte man *Oxydum stannicum* und *parastannicum* sagen. Hierbei möchte es das Richtigste sein, den einfachen Namen für diejenige Verbindung zu gebrauchen, die, wo es sich ermitteln läßt, durch unmittelbare Vereinigung der Elemente gebildet wird, und das Beiwort bei derjenigen anzuwenden, die nur unter gewissen Umständen hervorgebracht wird; demnach heißt die bisher sogenannte *Acidum phosphoricum* schlechtweg *phosphoricum*, diejenige aber, die durch den Einfluß von Wasser oder Salpetersäure veränderte Eigenschaften erlangt hat, und die bisher mit dem Namen *gewöhnliche Phosphorsäure* bezeichnet wurde, *A. paraphosphoricum*. Wöhler's Cyansäure muß *Acidum cyanicum*, und Liebig's *A. paracyanicum* heißen. Ich habe die neue Weinsäure *A. paratartaricum* genannt, aus dem Grunde, weil die schon längst bekannte den Namen *A. tartaricum* schon hatte. Inzwischen werden wir im Folgenden sehen, daß es isomerische Körper von so



ungleichen chemischen Eigenschaften gibt, daß sie nicht analoge Nahmen bekommen können, wie z. B. cyansaures Ammoniak mit chemisch gebundenem Wasser und Harnstoff. Dann werden auch darnach die Benennungen verschieden gewählt. In der chemischen Nomenclatur mit gothischen Wurzeln ist die Benennungsweise viel schwieriger. Ich fand keine, mit der ich zufrieden sein konnte, und ich füge daher einstweilen das Wort *metaphorisch* zum Nahmen bei denjenigen Verbindungen, die in der lateinischen Nomenclatur durch das Beiwort *para* bezeichnet werden.

**Metalloïde u.  
ihre gegensei-  
tigen Verbin-  
dungen.  
Licht bei der  
Compression  
von Sauer-  
stoffgas.**

Schon vor mehreren Jahren wurde von Des-saignes angegeben, daß Gasarten, wenn sie schnell und stark zusammengepreßt werden, ein augenblickliches Leuchten zeigen. Saissy, welcher diese Versuche wiederholte, zeigte, daß dieß nur mit Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft und Chlorgas statt finde, nicht aber mit Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäuregas, und man glaubte daher, daß diese Eigenschaft mit dem starken electronegativen Verhalten des Sauerstoffs und Chlors im Zusammenhang stehe. Thénard \*) hat kürzlich diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung unterworfen, woraus hervorging, daß diese Lichterscheinung nichts Anderes als ein Verbrennungsphänomen ist, verursacht durch Zersetzung des Oels, womit die Bekleidung des Stempels imprägnirt ist. Die Versuche wurden in einem 10 Zoll langen und  $\frac{1}{4}$  Zoll weiten gläsernen Cylinder angestellt. Die Bekleidung des Stempels bestand inwendig aus Leder und darüber aus Hutfilz, die oben mit einer Messinghülse festgehalten wurden, welche nicht vollkommen die innere

Seite

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 181.

Seite des Rohrs berührte. Wenn dieser von Oel gut gereinigt, und der Hutfilz in Wasser oder in eine Auflösung von Pottasche in Wasser getaucht wurde, so konnte bei der Compression im Dunkeln nicht das geringste Zeichen von Licht entdeckt werden; war aber das innere Rohr nicht gut von Fett gereinigt oder der Hutfilz nicht gut durchtränkt, so zeigte sich stets ein schwaches Leuchten. Als zum Dichtmachen der Stempel-Polsterung Oel genommen wurde, entstand im Sauerstoffgas eine höchst lebhaft Lichtentwicklung. Dasselbe geschah, als zur Gegenprobe auf dem Stempel kein Oel befindlich war, aber an seinem Ende etwas Papier, ein Holzspähnchen, selbst von Buchsbaum, u. dergl. befestigt wurde. Durch Chlorgas wurde Papier nicht entzündet, wenn es nicht schwach geölt war. Durch besondere Versuche, Holzspähne unter einem gegebenen Druck und bei bestimmten Temperaturen anzuzünden, wurde ausgemittelt, daß ein Spahn von Tannenholz unter gewöhnlichem Luftdruck nicht bei  $+350^{\circ}$  in Sauerstoffgas angezündet werden konnte, daß er sich aber unter einem Druck von 260 Centimetern (ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären) bei  $+252^{\circ}$  entzündete. Um zu beweisen, daß diese Temperatur durch Zusammendrückung in dem Glaszylinder entsteht, wurden kleine Körnchen von Knallquecksilber angewendet, zu dessen Abbrennung  $+175^{\circ}$  bis  $205^{\circ}$  erforderlich waren, wenn es auf Quecksilber lag; wobei es sich ergab, daß diese auch durch Compression im Glaszylinder explodirten, wenn dieser vorher mit Kohlensäuregas, Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllt worden war. Ob ein noch höherer Druck in einem Gas eine so hohe Temperatur hervorbringen könne, daß dasselbe durch die Temperatur-Erhöhung leuchtend würde, entscheiden zwar diese

Versuche nicht; allein es ist auch nicht wahrscheinlich, daß Dessaigne's Resultat von einem Leuchten dieser letzteren Art abhängig gewesen sei.

*Schwefel.*  
Verhalten bei  
seinem Er-  
starren.

Marx \*) hat eine Untersuchung über das Verhalten angestellt, welches beim Erhitzen und Erstarren des Schwefels statt findet, und hat dabei folgende Resultate erhalten: Der Schwefel zieht sich im Erstarrungs-Moment bedeutend zusammen. Wird er bis zu dem Punkt erhitzt, wobei er braun und dickflüssig ist, und vergleicht man dann die Erkaltung mit der dazu erforderlichen Zeit, so zeigt sich ein sehr ungleichförmiges Verhältniß; von  $+187^{\circ}$  bis  $151^{\circ}$  nimmt die Erkaltungszeit für eine gewisse Anzahl von Graden beständig ab, aber von da an nimmt sie wieder zu. Der Punkt, wobei der Schwefel zu erstarren anfängt, variirt zwischen  $+99^{\circ}$  und  $104^{\circ}$ , und hängt, wie beim Wasser, wo er zwischen  $0^{\circ}$  und  $-5^{\circ}$  variirt, von Nebenumständen ab, die sein Eintreten bei einer Temperatur über  $99^{\circ}$  bestimmen; allein von dem Augenblick an, wo er anfängt, steigt ein in den Schwefel gesenktes Thermometer fast  $10^{\circ}$ , und bei Marx's Versuchen währte es  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, ehe er sich bis zu der Temperatur abgekühlt hatte, wobei das Erstarren eintrat. Nachdem er erstarrt ist, kühlt er sich sehr schnell von den 10 Graden an, die er durch das Erstarren erlangt hatte, bis zu dem Punkt ab, wo das Erstarren seinen Anfang nahm, dann aber geht das Erkalten wieder langsamer.

*Phosphor.*  
Pulverisirung  
desselben.

Gewöhnlich pflegt man den Phosphor durch Schütteln mit heißem Wasser in Pulver zu verwandeln, indem man dabei das Wasser wieder so weit erkalten läßt, daß die gebildeten feinen Phosphor-

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 1.

tröpfchen wieder erstarrt sind. Casaseca \*) gibt an, daß dies viel vollkommener erreicht werde, wenn man dazu Alkohol von 0,833 nehme.

Zeise \*\*) hat Versuche angestellt über den Umstand, daß Phosphor, ohne ein Leiter für Electricität zu sein, wie es sich auch durch Zeise's erneuerte Versuche bestätigt hat, dennoch Metalle aus ihren Auflösungen niederschlägt; ein Umstand, der so gut durch rein electricische Verhältnisse erklärbar ist, indem dabei der Phosphor ein electronegativerer Körper ist, als die Metalle, welche er niederschlägt. Um die hierbei statt findenden Verhältnisse auszumitteln, befestigte Zeise Dräthe von Gold und Platin an rein geschabte Stangen von Phosphor, und senkte das so eingerichtete electricische Paar in Lösungen von Silber- und Kupfersalzen. Zuerst fing das Metall an, sich auf dem Phosphor abzusetzen, allein bald nachher auch auf dem Drath von Gold oder Platin, der dadurch zu erkennen gab, daß er sich in einem thätigen negativ electricischen Zustand befand. Der Einwurf, der sich gegen diese Versuche machen liefs, daß das niedergeschlagene Silber oder Kupfer mit dem Gold- oder Platindrath das wirksame Paar bilde, wird dadurch widerlegt; daß dann das Silber, welches sich auf den Phosphor abgesetzt hat, sich auflösen müßte, um das zu ersetzen, welches sich auf das Gold absetzt. Dagegen aber bleibt sowohl dieses als das Gold negativ, denn das reducirte Metall nimmt beständig an Menge zu.

Oxydation  
dess. in Me-  
tallsalz-Lö-  
sungen.

Magnus \*\*\*) hat auf eine bisher noch nicht Starrer Phos-  
phorwasser-  
stoff.

\*) Journal de Pharmacie, XVI. 202.

\*\*) Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selskabs For-  
handlingar fra d. 31. Maj 1828 till d. 31. Maj 1829 p. 10.

\*\*\*) Poggendorff's Annal. XVII. 527.

untersuchte Phosphorverbindung aufmerksam gemacht, und von ihr gezeigt, daß sie Phosphorwasserstoff in fester Form ist, analog dem schon bekannten Wasserstoffarsenik. Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt worden, der sie bei der Auflösung von Phosphorkalium in Gestalt eines gelben, unlöslichen Pulvers erhielt. Nach Magnus zeigt sie sich, wenn man sie in einem passenden Apparat schmilzt, viel schwerer schmelzbar als Phosphor, und entwickelt in demselben Augenblick, wo sie zu schmelzen anfängt, zugleich Wasserstoffgas und dampfförmigen Phosphor, welcher letztere sich wieder condensirt. Da die Darstellung des hierzu erforderlichen Phosphorkaliums öfters mißlingt, dadurch, daß die bei der Vereinigung entstehende Hitze für Glasgefäße zu hoch ist, so schreibt Magnus vor, den Phosphor mit Kalium unter Steinöl zusammenzuschmelzen, wodurch, unter zwar heftigem Aufkochen des Oels, das Phosphorkalium in Gestalt einer dunkelgelben, aufgeschwollenen Masse erhalten wird. Es enthält dann jedoch auch Bestandtheile vom Steinöl, und gibt bei der Zersetzung mit Wasser einen durch etwas Kohle verunreinigten Phosphorwasserstoff.

Phosphor-  
Feuerzunge.

E. Benedix \*) gibt ein neues Phosphorgemisch zu Phosphor-Feuerzeugen an. Man mengt mit einander 1 Th. trockne Kork-Feilspähne, 1 Th. gelbes Wachs, 8 Th. gewöhnliches unrectificirtes Steinöl und 4 Th. Phosphor, bei einer Temperatur, wobei der Phosphor geschmolzen ist, und setzt das Vermengen fort, bis letzterer wieder erstarrt ist. Durch die feine Vertheilung entzündet sich dann der Phosphor, wenn etwas von der Masse mit einem Schwefelhölzchen herausgenommen wird; geschieht es nicht

---

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 129.

sogleich, so braucht man nur darauf zu hauchen, um die Entzündung zu bewirken. Natürlicherweise beruht hier die leichte Entzündlichkeit einzig und allein auf der feinen und gleichförmigen Vertheilung des Phosphors.

Brandes \*) hat den Grad der Empfindlichkeit einiger Reagentien auf Brom untersucht. Eine Auflösung von einem Gran Bromkalium in 2000 Gran Wasser, mit Chlorgas oder ein wenig starkem Chlorwasser versetzt, wurde gelb, und ein wenig Aether schied eine orangegelbe Lösung von Brom in Aether ab. Bei 4000 Gran Wasser wurde die Flüssigkeit durch Chlor zwar gelb, allein Aether zeigte keine Reaction mehr. Eine Auflösung von 1 Gran Bromkalium in 400 Gran Wasser, mit etwas Stärke vermischt und mit Chlor versetzt, färbt die Stärke deutlich orange; bei 800 Gran Wasser wurde sie nur schwach gelb. Zur Vergleichung mit dem Verhalten des Jods unter gleichen Umständen gibt Brandes an, daß eine Auflösung von 1 Gran Jodkalium in 2000 Gran Wasser durch Chlor braun, und bei 5000 Gran Wasser noch deutlich gelb werde. Dabei überwiege die Reaction des Jods auf Stärke so sehr die des Broms, daß in einer gemischten Auflösung von  $\frac{1}{16}$  Gran Jodkalium und 2 Gran Bromkalium in 500 Gran Wasser, die Stärke bei Zusatz von Chlor rein blau werde.

Serullas \*\*) hat gefunden, daß, wenn Brom mit Chlor verbunden ist, man sie sehr scharf durch Aether von einander trennen kann. Man sättigt in dieser Absicht die Verbindung mit Chlor, so daß sie letzteres im Ueberschuß enthält, und schüttelt

Brom.  
Reagens dar-  
auf.

Trennung von  
Chlor und  
Brom.

\*) A. u. O. I. 482.

\*\*) Annal. de Chim. et de Phys. XLV. 190.

dann die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Aether, welcher die Verbindung von Chlor mit Brom auszieht, während sich ein Theil des Chlors in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, die in der Flüssigkeit bleibt. Letztere läßt man ab und schüttelt den Aether nach einander mit kleinen Antheilen Wassers. So lange er noch Chlor enthält, bildet sich Chlorwasserstoffsäure und keine Spur von Bromwasserstoffsäure. Ob sich die letztere bilde, entdeckt man durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser, welches dieselbe zersetzt und das Wasser rothgelb färbt. Indessen darf man nachher den bromhaltigen Aether nicht lange in Berührung mit Wasser stehen lassen, weil dieses sonst Brom als Bromwasserstoffsäure auszieht, obgleich Chlorbrom für sich allein von Wasser nicht zersetzt wird. Hat man Gemenge von Bromür mit Chlorür, so destillirt man sie mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, und behandelt hernach das Destillat mit Wasser und Aether. Auf analoge Weise ist weit weniger gut Chlor von Jod zu trennen. Ist die Flüssigkeit vor dem Schütteln mit Aether sehr verdünnt, so enthält der Aether ein mit Jod übersättigtes Chlor, und die Flüssigkeit ein Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Jod.  
Chlorjod.

Es ist lange bekannt gewesen, daß sich Chlor und Jod mit einander vereinigen, allein mit Bestimmtheit kennt man noch nicht mehr als die Verbindungsstufe, in welcher 1 Atom Jod mit 5 Atomen Chlor verbunden ist, d. h. diejenige, welche durch Wasser gerade in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Indessen weiß man auch, daß diese in großer Menge Jod auflöst, daß folglich eine oder mehrere niedrigere Verbindungsstufen existiren, die man jedoch bis jetzt nicht auf einen bestimmten Ver-

bindungspunkt gebracht hat. Dieser Gegenstand ist nun von Serullas \*) einer näheren Prüfung unterworfen worden. Er fand, daß Chlorjod, selbst in vielem Wasser aufgelöst, aus dieser Auflösung durch Zumischung einer hinlänglichen Menge concentrirter Schwefelsäure gefällt werden kann; ferner daß wenn Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure in gehörigem Verhältnisse mit Wasser vermischt werden, Schwefelsäure daraus Chlorjod niederschlägt. Selbst wenn pulverförmige Jodsäure in eine Atmosphäre von Salzsäuregas gebracht wird, bildet sich Chlorjod und Wasser, welches sich mit Salzsäuregas sättigt. Da das Gemische von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, die beide an sich farblos sind, nach der Auflösung in Wasser, gleich einer Auflösung von Chlorjod, gelb ist, und da das aus Wasser durch Schwefelsäure niedergeschlagene Chlorjod sich beim Erwärmen wieder mit gelber Farbe in der Flüssigkeit auflöst, und beim Erkalten wieder abscheidet, so hält hierdurch Serullas die Frage für entschieden, daß das Chlorjod unzersetzt in Wasser aufgelöst enthalten sei. — Diese Untersuchung hat eine andere von Seiten Dumas's veranlaßt, unter dem Titel: *Sur la théorie des Chlorures* \*\*), in der er die Beweise beleuchtet, die man für die Existenz wasserstoffsaurer Salze angegeben hat, und die nach ihm sind: 1) daß der Salmiak nothwendig Chlorwasserstoffsäure enthalten müsse; dies beweise aber nichts, da das Ammoniak, in Ansehung seiner eigenthümlichen Natur, mit den Oxyden zu vergleichen sei. 2) Der von Chevreul angeführte Grund, daß die wasserstoffsauren Salze färbender Basen die ge-

---

\*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 208.

\*\*) A. u. O. XLIV. 263.



wöhnliche Farbe der Sauerstoffsalze dieser Basen haben, während die wasserfreien Chlorüre eine andere Farbe besitzen. Dieser Umstand sei, sagt er, nicht von der Natur, daß er überzeugen könne, da er auf einer Art von Characteren beruhe, deren Ursachen zu verborgen seien, als daß sich ihr Werth bestimmen liefse. Nach dieser oberflächlichen Widerlegung erklärt er, daß wiewohl schon einige Chemiker ihre Meinung *für* die unveränderte Auflösung der Chlorüre in Wasser und *gegen* die Existenz der chlorwasserstoffsäuren Salze ausgesprochen hätten, sie dazu doch nicht (um seine eignen Worte zu gebrauchen) »des raisons positives à faire valoir« gehabt hätten. Dumas findet jedoch, daß diese Frage positiv zu entscheiden sei (*peut être tranchée*) durch folgenden Versuch: Man löse eine mit Chlor nicht vollständig gesättigte Verbindung von Chlor und Jod (*souschlorure d'iode*) in Wasser auf; man erhält dadurch eine braune Flüssigkeit von dunkler Farbe, welche, mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens Aether geschüttelt, Chlorjod an den Aether abtritt, der sich dadurch braun färbt, und nach dessen Verdunstung Chlorjod zurückbleibt, welches folglich nicht vom Wasser zersetzt gewesen sei. Auf dieselbe Weise nehme Aether Chlorgold, Chloreisen u. a. aus ihrer Verbindung mit Wasser auf. Dumas scheint es hierbei nicht eingefallen zu sein, daß diese Angaben nicht mehr beweisen, als diejenigen, welche man schon vor ihm angeführt hatte, und daß derjenige, welcher sich vornimmt, die Existenz wasserstoffsaurer Salze zu vertheidigen, erklären kann, daß die Verwandtschaft des Aethers zu jenen Chlorüren die Zersetzung des wasserstoffsäuren Salzes und die Bildung von Wasser disponirt, ohne daß für seine Gegner der Beweis möglich wäre, daß dies dabei

nicht statt finde. Es dürfte bei dieser Gelegenheit erinnert werden, daß die schon vor Dumas gegen die Existenz wasserstoffsaurer Salze angeführten Gründe weit bindender waren, als die von ihm genannten; z. B. daß eine Auflösung von Chlornatrium, die nach jener Ansicht eine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Natron wäre, bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, in Folge der Tension des Wassers, allmählig wieder zu Chlornatrium eintrocknet, wobei man wohl nicht sagen könnte, im Fall es ein chlorwasserstoffsaueres Natron gäbe, daß der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff des Alkali's Abdunstungsvermögen oder Tension wie Wasser besitzen, noch ehe sie zu solchem verbunden sind. Wollte man aber auch die Möglichkeit dieses letzteren Umstandes behaupten, so müßte doch unbedingt zugegeben werden, daß die Tension der noch nicht mit einander vereinigten Elemente, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, weit geringer sein müsse, als die des schon gebildeten Wassers; dennoch setzt sich Chlornatrium aus einer gesättigten Lösung ab, während noch sehr viel Wasser übrig ist, dessen Tension wohl die Bildung von Wassergas auf Kosten von noch nicht verbundenem Sauerstoff und Wasserstoff verhindern müßte. Ich bin weit entfernt, auf den von Dumas zur Erforschung dieses Gegenstandes gelieferten Beitrag keinen Werth legen zu wollen; allein die Geringschätzung muß ich tadeln, womit er die Gründe Anderer betrachtet, und den krankhaften Ehrgeiz, der in einer Frage, die schon so lange der Gegenstand des allgemeinen Forschens war, Aeußerungen wie die folgende veranlaßt: »j'ai voulu établir mes droits des ce moment, afin qu'ils ne me soient pas contestés plus tard,« womit er sein Recht zu behaupten sucht, daß er es sei, dem

hauptsächlich die Lösung der streitigen Frage gelungen wäre.

**Kohlenstoff.**  
Wirkung der  
Kohle auf un-  
organische  
Stoffe.

Graham \*) hat mehrere recht interessante Versuche über das Absorptionsvermögen der Kohle in Betreff unorganischer Stoffe angestellt. Er nahm dazu gut ausgebranntes Beinschwarz, aus dem die Knochenerde durch Salzsäure ausgezogen, und welches nachher wieder vollkommen ausgewaschen war. Diese Kohle hinterließ jedoch beim Einäschern  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts Kieselerde; ein Umstand, der unbegreiflich scheint, da die Knochen keine Kieselerde enthalten \*\*). Mit dieser Kohle schüttelte er eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in Wasser, und nach mehrere Tage lang fortgesetzten Versuchen enthielt das Wasser zuletzt nur Spuren vom Bleisalz aufgelöst. Wurde es aber bis zu  $+90^{\circ}$  erhitzt, so zog es wieder viel Salz aus der Kohle aus. Halb salpetersaures Bleioxyd wurde aus seiner Auflösung so vollständig durch die Kohle niedergeschlagen, daß nachher vermittelt Schwefelwasserstoff keine Spur mehr davon in der Flüssigkeit zu entdecken war. Dasselbe war mit basischem essigsäuren Bleioxyd der Fall. Weinsaures Antimonoxyd-Kali wurde ebenfalls gefällt, aber nicht vollkommen. Die Kalkerde im Kalkwasser wurde vollkommen niedergeschlagen, aber weder arsenige Säure, noch schwefelsaures Kupferoxyd, wie lange sie auch mit der Kohle in Berührung gelassen wurden. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wurde dagegen so vollständig gefällt, daß die Farbe der Flüs-

---

\*) Journal of Science, Litterature and Arts. Jan. to March. 1830. 120.

\*\*) Rührt vielleicht von den Mühlsteinen her, worunter die gebrannten Knochen zu Beinschwarz gemahlen werden. W.

sigkeit verschwand, und dafs nachher das Salz durch Kochen der Kohle mit Ammoniak ausgezogen werden konnte. 1 Th. salpetersaures Silberoxyd, mit Ammoniak versetzt, wurde von 4 Th. Kohle vollständig ausgefällt. Dasselbe war mit einer Auflösung von Chlörsilber in Ammoniak der Fall. 1 Th. Bleioxyd, in kaustischem Kali aufgelöst, wurde nach dem Verdünnen fast vollständig von 9 Th. Kohle ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen in einer  $+100^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur, fanden sich in der Kohle unzählige Partikelchen metallischen Bleies. Aus dem Versuch ist es nicht klar, ob die Reduction in der Flüssigkeit geschah; und das Alkali dadurch kohlensäuer wurde, oder ob sie beim Trocknen statt fand. Letzteres scheint Graham anzunehmen, indem er sagt, dafs hiernach das Bleioxyd durch die an demselben haftende Kohle leicht zu reduciren sei. 1 Th. Jod, mittelst 15 Th. Jodkalium in Wasser gelöst, wurde von 8 Th. Kohle niedergeschlagen, ohne dafs diese nachher beim Auswaschen und Trocknen nach Jod roch; allein beim Erhitzen in einem Kolben gab sie Wasser und Jod ab, die sie jedoch beide beim Erkalten wieder aufnahm. Chlorigsaurer Natron zerstört das Absorptionsvermögen der Kohle. 20 Gran Kohle zerstörten die Bleichkraft von 2 Pfund Labarraquescher desinficirender Flüssigkeit gänzlich. Chlorwasser und Kohle zusammen erhitzt, gaben Kohlensäuregas, und die Kohle verschwand. — Diese Versuche verdienen weiter ausgeführt zu werden; und könnten vielleicht auch practisch anwendbare Resultate liefern. Nach Graham's Ansicht von diesen Thatsachen ist die Verbindung der Salze mit der Kohle analog ihrer Verbindung mit Wasser zu betrachten, und beides an sich mechanische Erschei-

nungen. Dieser Schluss ist schon zum Voraus aus dem gleichen Verhalten der Kohle und des Wassers zu Gasen gezogen, und mag vielleicht richtig sein. Diese Versuche scheinen auch einen Wink für die Theorie der Beitzen in der Färberei zu geben, wo das Zeug die Stelle der Kohle vertritt.

Freiwillige  
Entzündung  
von Kohlen-  
pulver.

In Frankreich hat man auf den Pulverfabriken schon mehrere Male die Erfahrung gemacht, daß sich gepulverte Kohle nach einiger Zeit von selbst entzündet hatte und in volle Gluth gerathen war \*). Dieß veranlaßte eine Untersuchung, aus der hervorging, daß die Ursache dieser Entzündung in der Temperatur-Erhöhung lag, welche in Folge der Aufsaugung von Gasen durch die Kohle entstand. Die Entzündung trat daher stets ein, wenn die Pulverisirung bald nach beendigter Verkohlung vorgenommen, und größere Massen von gepulverter Kohle angesammelt wurden. Geschah z. B. das Pulverisiren 24 bis 30 Stunden nach der Verkohlung, und wurde das feine Pulver in Massen von 80 bis 100 Pfund in Tonnen aufbewahrt, so stieg die Temperatur unaufhörlich darin, bis sie nach 6 bis 10 Stunden in der Mitte und einige Zoll tief unter der Oberfläche so hoch geworden war, daß sich die Kohle entzündete. In Massen von 30 bis 35 Pfund konnte sich die Temperatur niemals bis zur Entzündung erhöhen. Geschah das Pulverisiren erst 5 bis 6 Tage nach beendigter Verkohlung, nachdem sich die Kohle bereits mit Luft gesättigt hatte, so fand keine Entzündung statt, wiewohl sich doch die Masse stets etwas erwärmte. Die Gegenwart sowohl von Schwefel als von Salpeter vermindert das Aufsau-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 73.

gungsvermögen der Kohle für Luft, und verhindert dadurch die Entzündung.

Im letzten Jahresb., p. 72., führte ich Johnston's Angabe an, daß die Masse, welche sich bei der freiwilligen Zersetzung von Blausäure oder von Cyanammonium bildet, Cyan in fester Form sei. Nach der Untersuchung von Boullay d. J. \*) ist diese Substanz etwas Anderes. Er nennt sie Azulminsäure, von Azot und Ulmin, weil sie Stickstoff enthält und dem Moder (Ulmin) gleicht. Er fand, daß sie bei der Verbrennung Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältniß wie 5:2 liefere, und berechnet die Zusammensetzung aus der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Cyanammonium und diese Substanz, die hiernach  $N^2 C^5 H$  wäre, welchem Resultat jedoch alle Zuverlässigkeit mangelt. Da er fand, daß sich diese Substanz mit Basen verbindet, so nahm er daraus Veranlassung, sie Säure zu nennen. Dabei behauptet er, daß die moderähnliche Substanz, die sich bei der Auflösung von Roheisen in Salpetersäure bildet, ganz dasselbe sei, und glaubt, daß der künstliche Gerbstoff aus einer Verbindung dieser Substanz mit Salpetersäure bestehe. Es ist schwer einzusehen, wie Untersuchungen von so oberflächlicher Natur durch den Druck bekannt gemacht werden können.

De Saussure hat seine Versuche über die Bestandtheile Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Luft fortgesetzt (Jahresb. 1830, p. 81.), und davon eine ausführliche Beschreibung mitgetheilt \*\*). Die Resultate sind im Ganzen die früheren, nur ist der absolute Kohlensäure-Gehalt ungefähr um 6 Procent

Cyan,  
Umwandlung  
in Azulmin-  
säure.

der Atmo-  
sphäre.  
Kohlensäure-  
gas.

\*) A. u. O. XLIII. 282.

\*\*) A. u. O. XLIV. 1.

geringer angegeben, als in den früher angeführten Zahlen. Die Ursache davon ist in der Beschreibung der Methode, mit Barytwasser den Kohlensäuregehalt zu bestimmen, detaillirt aus einander gesetzt. So hatte er nun gefunden, daß der kohlen-saure Baryt, der in seinen mit Luft gefüllten Ballonen gefällt wurde, niemals rein war, sondern 5 bis 9 Procent Unreinigkeiten enthielt, die von dem Kitt herrührten, womit die Messingfassung auf den Hals der Ballone festgekittet war. Dieser Umstand hätte jedoch absolut vermieden werden müssen, denn es mußte dadurch ein Harzbaryt gefällt werden, der dann für kohlen-sauren Baryt genommen wurde. Ferner, da er den Kohlensäuregehalt aus der Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmte, den er erhielt, indem er den auf der innern Seite des Glases sitzenden kohlen-sauren Baryt, nebst dem aus der Flüssigkeit gefällten in Salzsäure auflöste und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron fällte (Schwefelsäure wäre gewiß besser gewesen, wodurch das Auswaschen überflüssig geworden wäre, da der Niederschlag stets auf einer Porzellanschale getrocknet wurde, auf welcher die Säuren leicht hätten abgeraucht werden können), so gab ihm die Rechnung das entsprechende Gewicht Kohlensäuregas um  $1\frac{1}{2}$  Procent zu geringe, aus dem Grunde, weil er keine Analyse vom kohlen-sauren Baryt angegeben findet, die mehr als 22 Procent Kohlensäure gegeben hätte, wiewohl er von der andern Seite fand, daß wenn ein künstlich gemachtes Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas in bekanntem Verhältniß, 8 Tage lange, 15 mal täglich, mit Barytwasser geschüttelt wurde, er doch auf diese Weise von 29 Th. Kohlensäuregas nicht mehr als  $28\frac{1}{2}$  erhalten konnte, d. h. gerade ungefähr

dem entsprechend, was seine Rechnung zu wenig gab. Allein diese Bemerkungen, wenn sie auch nicht ganz ungegründet sind, verringern doch auf keine Weise den Werth von De Saussure's rühmlicher und vortrefflicher Arbeit, deren Verdienst um so größer ist, da sie so beschwerlich und zeitraubend war, und da die Resultate, die durch diese Untersuchung erlangt werden sollten, keine absolute Bestimmung der Quantität des Kohlensäuregases, sondern nur eine Bestimmung ihrer Veränderlichkeiten bezweckten, in welcher Absicht die angewandte Methode alle nöthige Schärfe zu haben scheint. Wiewohl die Resultate dieser Arbeit schon zum Theil im Jahresb. 1830 an der angeführten Stelle enthalten sind, so werde ich sie doch noch einmal zusammengestellt anführen:

10000 Volumtheile atmosphärischer Luft enthalten nach einer Mittelzahl 4,15 Th. Kohlensäuregas. 5,74 war das Maximum und 3,15 das Minimum in der Gegend von De Saussure's Landgut Chambray bei Genf. Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft; allein es ist nicht unmittelbar das Herunterfallen des Regens, was hier einwirkt, sondern die Wirkung ist mittelbar und beruht darauf, daß sich bei Durchnässung der Erde der Kohlensäuregehalt der Luft vermindert, und beim Austrocknen vermehrt. Darum ist ein Platzregen, in Folge dessen das Ombrometer stark gefüllt wird, zuweilen ganz ohne Wirkung, während bei derselben Wassermenge, wenn sie sich bei einem anhaltenden Landregen ansammelt, eine bedeutende Veränderung beobachtet wird. Während eines trocknen Winters mit Frost und trockner Erde ist der Kohlensäuregasgehalt größer, bei Thauwetter geringer. De Saussure fand ihn im Februar zwischen 4,52 und 3,66 variiren; es



ist dies natürlicherweise nur ein Beispiel und die Veränderlichkeit niemals constant. Ueber grossen Seen ist der Kohlensäuregehalt geringer, als über dem Lande. Die Abweichung kann bis zu 0,5 auf 10000 gehen, und war nach einer Mittelzahl von 18 vergleichenden Versuchen 0,21, nämlich bei Vergleichung der Luft über dem Genfersee mit der Luft von dem wenig entfernt davon liegenden Chambeisy. Natürlicherweise ist die Verschiedenheit am grössten bei ruhigem Wetter. In der Stadt Genf fand De Saussure den Kohlensäuregehalt der Luft, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen zwischen Genf und seinem Landgut, um 0,31 Th. auf 10000 Th. Luft vermehrt; aus theoretischen Gründen dürfte auch ein grösserer Gehalt an viel bewohnten Stellen vermuthet werden. Auf den in dieser Gegend befindlichen sehr hohen Bergen fand er den Kohlensäuregehalt grösser als auf dem flachen Lande, und auf Bergen wenig verschieden bei Tage und bei Nacht, während er dagegen in der Ebene so variirt, das er in der Nacht, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen, um 0,34 Th., auf 10000 Th. Luft, grösser ist, als bei Tage. Die Veränderung geschieht gewöhnlich in den ersten Stunden nach Sonnen-Aufgang, und Nachmittags zwischen 4 und 8 Uhr für die Breite von Genf. Zwischen 9 Uhr Morgens und 3 Nachmittags ist der Kohlensäuregehalt so wenig veränderlich, das die gefundenen Verschiedenheiten wohl nur Beobachtungsfehler sein mögen. Auch bei feuchter Witterung ist der Kohlensäuregehalt in der Nacht grösser. Stürme, indem sie dazu beitragen die kohensäurehaltigere Luft der höheren Regionen mit der der unteren zu vermischen, tragen dazu bei, den Kohlensäuregehalt zu vermehren; jedoch ist der

Un-

Unterschied meist nicht groß und ist nur aus zahlreichen Beobachtungen zu ersehen. Als Mittelzahl von 17 Vergleichen fand De Saussure auf 10000 Th. Luft, 0,22 Kohlensäuregas, bei stürmischer Luft mehr als bei ruhiger. Stürme verhindern auch, daß der Kohlensäuregehalt zwischen Tag und Nacht bedeutend verschieden werde. Was die Ursachen betrifft, welche diese Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt der Luft veranlassen können, so ist es klar, daß sie zum Theil von der Vegetation und von der veränderlichen Temperatur und Feuchtigkeit der Erde herrühren, indem die Dämmerde unaufhörlich zersetzt wird, und darnach zuweilen mehr, zuweilen weniger Kohlensäuregas liefert; allein De Saussure findet doch diese Ursachen für nicht zureichend, und glaubt, daß man erst dann den ganzen Grund dieser Veränderlichkeiten einsehe, wenn man dazu den Einfluß rechnet, welchen die Luftpolarität auf das Kohlensäuregas ausübe. Diesen nicht so ganz klaren Zusatz versucht er durch Anführung folgender Versuche begreiflich zu machen: Wird reines Wasserstoffgas mit kohlensäurefreier atmosphärischer Luft gemengt und durch den electrischen Funken entzündet, so erhält man nach der Verbrennung von 2000 Volumtheilen Luft ungefähr 1 Th., oder genauer 0,94 Kohlensäuregas. Dies beweise, daß die Luft eine brennbare kohlenhaltige Gasart enthalte, was sich in einer Menge sorgfältig wiederholter Versuche bestätigt habe. Diese Gasart könne aber wohl nur Kohlenoxydgas sein, von dem man wüßte, daß es durch zersetzende Einwirkung electrischer Funken auf Kohlensäuregas gebildet werden könne. Hieraus schließt De Saussure, daß in Folge einer Scintillation, die bei trockner Witterung zwischen unsichtbaren, in der Luft schwe-

benden Theilchen (des molécules imperceptibles) wohl denkbar sei, wahrscheinlich das Kohlensäuregas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt werde; — eine Hypothese, die wir auf sich beruhen lassen müssen.

*Wasser.*  
Tension des  
Wassergases  
in der Luft.

Bekanntlich ist es Gay-Lussac auf eine sehr interessante Weise geglückt, die Grade von De Saussure's Haarhygrometer in Ausdrücke der wirklichen Tension des Wassergases zu verwandeln. Dies ist schon ein Element der Hygrometrie in unseren Lehrbüchern. Neuerlich hat Melloni \*) über denselben Gegenstand Versuche angestellt, allein auf eine andere Weise; statt nämlich das Hygrometer in einen Raum neben Salzlösungen von einer bestimmten Tension einzuschließen, schloß er dasselbe in einen luftleeren, aber mit Wassergas gesättigten Raum ein, welcher durch eine besondere Vorrichtung, deren klare Beschreibung hier nicht wohl möglich ist, beliebig in bestimmtem Grade erweitert werden konnte, so daß sich das Wassergas ebenfalls ausdehnte und die Veränderung seiner Tension nach der Größe der Ausdehnung bestimmt, und mit den Angaben dreier, in dem luftleeren Räume befindlicher Hygrometerhaare verglichen werden konnte. Das Princip dieser Bestimmungen ist mathematisch scharf, allein die Möglichkeit seiner Anwendung ist der Geschicklichkeit des Operirenden weit mehr unterworfen, als es bei der von Gay-Lussac gebrauchten Methode der Fall ist, weshalb auch Melloni's Resultate, nach meiner Ansicht, nicht dasselbe Vertrauen verdienen, wie die von Gay-Lussac. Indessen mögen sie hier zur Vergleichung neben einander gestellt werden.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 39.

Haarhygro- meter.	Gay-Lussac.	Melloni.
100	100,00	100,00
95	89,06	90,76
90	79,09	83,11
85	69,59	76,50
80	61,22	68,86
75	53,76	62,00
70	47,19	55,58
65	41,42	49,63
60	36,28	44,00
55	31,76	39,10
50	27,79	34,62
45	24,13	29,84
40	20,17	25,99
35	17,68	23,76
30	14,78	18,97
25	12,05	16,37
20	9,45	11,74
15	6,96	8,38
10	4,57	5,02
5	2,25	2,56
0	0,00	0,00

Brunner \*) hat einen hygrometrischen Apparat angegeben, der wegen der Sicherheit seiner Resultate und der Leichtigkeit in der Ausführung wenig zu wünschen übrig läßt. Er besteht darin, daß man eine abgemessene Quantität Luft mit einer gewissen Langsamkeit durch eine Glasröhre saugen läßt, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthält, und die man vor und nach dem Versuch wiegt. Zur Bestimmung des Luftvolums hat man einen Behälter, der zum Beispiel 13000 Grammen (oder 26 Pfund) Wasser faßt. Oben hat er eine

\*) Poggendorff's Annal. XX. 274.

Oeffnung, in welche die Röhre eingesetzt, und unten einen Hahn, durch den das Wasser herausgelassen wird. Wenn es mit einer solchen Schnelligkeit ausfließt, daß jene Quantität in 10 Minuten ausgeflossen ist, so ist dies gerade recht. Will man nicht die ganze Menge ausfließen lassen, so kann man das Ausfließende in einem graduirten Gefäß auffangen. Brunner glaubt, daß Chlorcalcium dem Zwecke nicht so gut entspreche, wie Schwefelsäure. Ich bin überzeugt, daß geschmolzenes Chlorcalcium, als gröbliches, von allem Staube abgesiebtes Pulver angewendet, die Schwefelsäure übertreffen wird, zumal da es, ohne erneuert zu werden, viel öfter als Schwefelsäure angewendet werden kann.

Destillation  
von Wasser.

Gueranger \*) bemerkt, daß wenn man bei der Destillation von Brunnenwasser, um ein kohlensäurefreies Wasser zu bekommen, genöthigt ist, das erste  $\frac{1}{6}$  des Destillats wegzuschütten, man diesem vorbeugen kann, wenn man vor der Destillation in die Destillirblase etwas Kalbmilch schüttet. Dieser Zusatz kann außerdem noch einem Uebelstand zuvorkommen, nämlich einem Salzsäuregehalt im Wasser, der, wenn kein Kalk zugesetzt ist, durch die zuletzt erfolgende Zersetzung von Chlormagnesium entstehen kann.

Specifisches  
Gewicht des  
Eises.

Osann \*\*) hat das spec. Gewicht des Eises bei 0° bestimmt und dasselbe, nach einer Mittelzahl von 10 Wägungen, wovon 0,9198 das niedrigste, und 0,9352 das höchste spec. Gew. war, zu 0,9268 gefunden. Als Gegenprobe seiner Wägung fand er, daß in einem Terpenthinöl von 0° Temperatur, und

\*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 679.

\*\*) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorologie. I. 95.

dabei von 0,9313 specifisch. Gewicht, ein Eisstück schwamm, so daß es die Oberfläche des Terpen-  
thinöls berührte, und also sein spec. Gewicht nicht  
über 0,93 sein konnte.

Die Zersetzung, welche die Salpetersäure bei  
ihrer Bereitung durch Destillation von Salpeter mit  
Schwefelsäure erleidet, hat einen gewissen Grad von  
Unsicherheit über den Vorgang bei dieser Bereitung  
verursacht, und es schien, als bestände die Ursache  
dieses Verhaltens darin, daß die Salpetersäure in  
ihrer concentrirtesten Form mehr Wasser bedürfe,  
als die Schwefelsäure an sie abgeben kann, d. h.  
daß eine wasserhaltige Salpetersäure, worin der  
Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers = 5:1  
wäre, nicht existire, weshalb der Theil der Säure,  
der das nöthige Wasser nicht vorfände, unter Ver-  
lust von Sauerstoffgas auf eine niedrigere Oxyda-  
tionsstufe zurückgehe, und als solche die Stelle des  
Wassers bei einem andern Theil wasserfreier Sal-  
petersäure ersetze. Diese Ansicht schien durch Phil-  
lip's Untersuchungen (Jahresb. 1829, p. 99.) voll-  
kommen bestätigt zu werden, indem dadurch erwie-  
sen wurde, daß man die möglichst stärkste Säure  
erhält, wenn man den Salpeter genau mit der Quan-  
tität concentrirter Schwefelsäure destillirt, welche zur  
Bildung von zweifach schwefelsaurem Kali erforder-  
lich ist; die Salpetersäure enthält dann  $\frac{3}{4}$  vom Was-  
ser der angewandten Schwefelsäure, während  $\frac{1}{4}$  in  
dem sauren Salz zurückbleibt, und sich also in der  
wasserhaltigen Säure der Sauerstoff des Wassers zu  
dem der Säure =  $1\frac{1}{2}:5$  verhält. Dieses Verhalten  
ist später von Mitscherlich näher untersucht und  
mit der vorbergehenden Ansicht nicht übereinstim-  
mend gefunden worden \*). Er hat gezeigt, daß

Salpeter-  
säure.  
Bereitung und  
Wasserge-  
halt.

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

saures schwefelsaures Kali und Salpeter, selbst wenn man, zur Bildung von wasserhaltiger Salpetersäure, Wasser zusetzt, sich gegenseitig nicht eher zersetzen, als bis die Masse  $+220^{\circ}$  erlangt hat, wo dann das zugesetzte Wasser schon wieder abdestillirt ist, mit Ausnahme dessen, welches vom sauren schwefelsauren Kali chemisch zurückgehalten wird, und welches gerade hinreichend ist für die Säure in der Quantität Salpeter, die davon zersetzt werden kann. Wird nun die Hitze vermehrt, so geht die Zersetzung des Salpeters vor sich, allein die Säure wird rothbraun und rauchend, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, aus dem Grunde, weil bei der hohen Temperatur, welche zur gegenseitigen Zersetzung der beiden Salze erforderlich ist, auch die wasserhaltige Salpetersäure zersetzt wird. Wird Salpeter mit gerade so viel Schwefelsäure zersetzt, als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, so destillirt schon bei einer Temperatur von  $150^{\circ}$  die Hälfte der Salpetersäure über, und der Rückstand ist alsdann in ein Gemenge von saurem schwefelsauren Kali mit chemisch gebundenem Wasser und Salpeter verwandelt, und nun treten die vorher erwähnten Erscheinungen ein. Wenn man dagegen, wie schon Phillips vorschrieb, die doppelte Menge Schwefelsäure anwendet, d. h. eine solche, die mit dem Kali des Salpeters zweifach schwefelsaures Kali bildet, so geht die Destillation rasch und leicht vor sich, die Temperatur steigt nicht über  $+125^{\circ}$ , und die, schon von Anfang an teigige Masse wird nicht flüssig. Ist der Salpeter rein und trocken, und die Schwefelsäure richtig concentrirt, so erhält man fast farblose Salpetersäure von 1,522 spec. Gewicht bei  $+12^{\circ},5$ . Diese Säure enthält, nach einem von Mitscherlich besonders darüber angestellten Versuch, 86,17 Procent Salpetersäure,

also 13,83 Procent Wasser, was aber etwas weniger ist als 1 Atom Wasser auf 1 Atom Säure, in welchem Fall der Wassergehalt 14,25 wäre. Wird sie destillirt, so geht zuerst eine Portion noch weniger wasserhaltiger Säure über, deren spec. Gewicht 1,54, und Säuregehalt 88,82 ist; sie ist aber gelb, und das Wasser ist darin durch eine niedrigere Oxydationsstufe vom Stickstoff ersetzt. Der Rückstand in der Retorte hat alsdann 1,521 spec. Gewicht, und ist wasserhaltige Salpetersäure in demselben Sättigungsgrad, der bei anderen Säuren gewöhnlich ist,  $= \text{HN}$ . Die Säure von 1,522 spec. Gewicht ist farblos und kocht bei  $+86^{\circ}$ , wird aber dabei leicht zersetzt und gibt ein gelbes Destillat. Eisen und Zinn werden selbst im Kochen nicht davon aufgelöst, Zink aber heftig davon angegriffen. Wird sie mit concentrirten Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Kalk vermischt, so verdrängt sie diese Salze aus ihrer Lösung, und schlägt sie in Gestalt krystallinischer Pulver nieder. Dalton gab an, daß wenn Salpetersäure mit so viel Wasser verdünnt werde, daß sie ein spec. Gewicht von 1,42 bekommt, ihr Kochpunkt  $+120^{\circ}$  werde, und daß er niedriger falle, wenn man die Säure entweder darüber oder nicht ganz so weit verdünne. Mitscherlich findet dagegen, daß die Säure bei 1,40 spec. Gewicht den höchsten Kochpunkt hat, der dann zwischen 120,5 und 121 fällt. Diese Säure, die 44 Procent Wasser enthält, destillirt ganz unverändert über. Sie besteht aus 4 At. Wasser und 1 At. Säure. Um bei der Destillation der Salpetersäure die größte Ausbeute zu bekommen, sucht man diese Verbindung hervorzubringen; man erhält sie, wenn man 100 Th. reinen Salpeter, 96,8 Th. concentrirte Schwefelsäure und 40,5 Th. Wasser zu-



sammen destillirt (die genaue Menge ist unsicher in Betracht des zuweilen unsichern Wassergehalts der Schwefelsäure). Wenn sich rothe Dämpfe zeigen, ist die Destillation beendigt, und in der Retorte ist die Temperatur auf  $132^{\circ}$  gestiegen.

Schwefel-  
saure salpe-  
trige Säure.

Gaultier de Claubry \*) hat die krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure untersucht, deren Analyse durch Henry im Jahresb. 1828, p. 115., angeführt wurde. Man hielt sich in Paris nicht für völlig überzeugt, daß sie salpetrige Säure enthalte; einige Chemiker hielten sie für eine Verbindung von Stickoxydgas und Schwefelsäure, andere vermutheten, sie könne aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure und salpetriger Säure bestehen.

Nach Gaultier de Claubry erhält man die krystallisirte Verbindung in Menge, wenn man in die rauchende rothe Salpetersäure schwefligsaures Gas leitet, wobei sich eine Portion Stickgas entwickelt. Er analysirte dieselbe auf eine ganz ingenieuse Weise. Eine bestimmte Menge der Verbindung legte er auf den Boden einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, schüttete Baryumsuperoxyd darauf und goß Wasser hinzu; hierdurch entstand schwefelsaurer und salpetersaurer Baryt, da der frei gewordene Sauerstoff mehr als hinreichend war, die salpetrige Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Es war nun leicht, diese Salze zu trennen und ihre Menge zu bestimmen. Zur Bestimmung des Wassergehalts erhitze er die Krystalle der Doppelsäure mit reiner Talkerde, und leitete dabei Sauerstoffgas darüber, während das sich abscheidende Wasser in Chlor-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 224.

calcium aufgefangen wurde. Das Resultat der Analyse war folgendes:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefelsäure	65,59	5	64,08
Salpetrige Säure	23,83	2	24,42
Wasser	10,45	4	11,50

Wiewohl die analytische Methode ganz gut ausgedacht ist, so würde doch Alles dies noch kein entscheidender Beweis sein, daß die Säure nur Schwefelsäure und salpetrige Säure enthält, wenn nach dem, was schon vorher darüber bekannt war, gültige Gründe zum Zweifel vorhanden wären. Auch aus den relativen Quantitäten zwischen den Bestandtheilen geht keine wahrscheinlichere Verbindungsweise hervor, als die, welche aus Henry's Analyse folgt, nach der  $\text{S}^5\text{N} + 5\text{H}$  gefunden wurde. Die einzige wahrscheinliche Formel, die aus der angeführten Analyse zu entnehmen ist, wäre  $\text{N}^2\text{S} + 4\text{H}\text{S}$ . Es möchte also wohl am besten sein, die Zusammensetzung dieses Körpers vorläufig für noch nicht definitiv ausgemacht zu halten.

Nach Erdmann \*) gibt folgende Methode, die Phosphorsäure vor'm Löthrohr zu entdecken, noch da deutliche Reaction, wo die Reduction mit Eisen und Borsäure fehlgeschlagen ist. Die Probe wird zu Pulver gerieben, je feiner, je besser. Das umgebogene Ende eines Platindraths wird zuerst in Schwefelsäure und dann in das Pulver getaucht, welches nun im Dunkeln vor der Spitze der Löthrohrflamme erhitzt wird, durch deren erste Einwirkung eine grüingefärbte Flamme hinter der Probe hervor gebracht wird. Geschieht dies nicht, so schmilzt man die Probe auf dem Drath fest, taucht sie noch

Entdeckung  
kleiner Men-  
gen Phos-  
phorsäure vor  
dem Löth-  
rohr.

\*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. 70.

mals in Schwefelsäure und erhitzt auf gleiche Weise, wo dann die grüne Farbe sicher zum Vorschein kommt, wenn die Probe Phosphorsäure enthielt. Enthält sie nur wenig davon, so muß der Versuch nothwendig im Dunkeln gemacht werden, weil die Farbe, wenn sie schwach ist, beim Tageslicht nicht bemerkt wird. Dadurch kann jedoch ein Irrthum entstehen, daß die Probe Borsäure enthält; alsdann aber wird die grüne Färbung stärker durch Turner's Fluß (Flussspath und saures schwefelsaures Kali), der nicht auf phosphorsaure Verbindungen einwirkt.

Oxychlor-  
säure und  
Chlorsäure,

Ueber die Chlorsäure und Oxychlorsäure sind von Serullas einige Untersuchungen angestellt worden \*). Derselbe fand, daß die aus chlorsaurem Baryt durch Schwefelsäure abgeschiedene Chlorsäure von derselben Beschaffenheit ist, wie die aus chlorsaurem Kali 'vermittelt Kieselfluorwasserstoffsäure erhaltene, daß also die von Davy angenommene Verbindung von Chlorsäure und Schwefelsäure nicht existirt. Hiertüber äußert jedoch Serullas nur, daß die nach beiden Methoden dargestellte Säure identisch sei, ohne daß er die Thatfachen angibt, durch welche er Davy's auf Versuche gestützte Angabe fehlerhaft gefunden hat. Aber es ist nicht zu vermuthen, daß Davy so leicht zu Werke gegangen sei, daß seine Angaben ganz ohne Grund wären; und daher ist seine Angabe nicht eher für unrichtig zu erklären, als bis man beweisen wird, auf welche Weise er sich geirrt hat. Serullas fand ferner, daß bei der Destillation von Chlorsäure zuerst Wasser übergeht, und alsdann, wenn die Säure einen höheren Concentrationsgrad erlangt hat, Chlorgas und Sauerstoffgas, worauf in der Retorte eine dicke Flüs-

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV, 270.

igkeit bleibt, die bei verstärkter Hitze wie Schwefelsäure unverändert überdestillirt. Diese Flüssigkeit ist nun Oxychlorsäure, die auf diese Weise ganz leicht in Menge, und ohne die gefährlichen Detonationen, wie sie bei der Bereitung nach Stadion's Methode oft statt finden, erhalten werden kann. Die destillirte Säure ist zuweilen anfangs schwach rosenfarbig, wahrscheinlich von etwas Mangansuperchlorid, nach dessen baldiger Abdunstung sie farblos wird. Diese Säure wird nun weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Alkohol zersetzt. — Es ist bekannt, daß Stadion aus seinen Versuchen den Schluß zog, daß diese Säure aus 2 At. Chlor und 7 At. Sauerstoff bestehe; er berechnete dieß daraus, daß 100 oxychlorsaures Kali beim Glühen 44 p. C. Sauerstoff verloren. Enthielte die Säure 7 Atome Sauerstoff, so würde das Salz 46 p. C. an Gewicht verlieren. Dieß veranlaßte mich, in meinem Lehrbuch der Chemie die Alternative zu stellen, daß die Säure aus 2 Atom. Chlor und 6 Atom. Sauerstoff bestehen könne, wobei dann das Salz 43 p. C. verlieren müßte, welcher Zahl sich Stadion's Resultat mehr nähert als der Zahl 46. Serullas fand bei 6 verschiedenen Versuchen  $46\frac{1}{4}$  p. C. Verlust, nachdem der verflüchtigte Theil des Salzes besonders aufgesammelt worden war, und in Folge dieses Resultats besteht diese Säure aus 2 Atom. Chlor und 7 Atom. Sauerstoff. Ganz dasselbe Resultat hat mir auch Mitscherlich, in Folge seiner Versuche, schon 1829 mitgetheilt, so daß Stadion's Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure als hinlänglich bestätigt zu betrachten ist.

Serullas \*) hat auch über die Jodsäure Un- Jodsäure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 127. 216. u. XLV. 63.

tersuchungen angestellt und zeigt, daß sie auf mehrfache Weise rein erhalten werden könne. Bekanntlich stellte man sie früher nur dadurch dar, daß man Jod der Einwirkung von Chloroxydgas aussetzte, was eine kostbare und wenig Ausbeute gebende Methode war. Serullas fand, daß sie mit Hülfe stärkerer Säuren aus jodsaurem Natron erhalten werden kann, nicht aber aus jodsaurem Kali, welches dabei nur saure Salze bildet. Das jodsaure Natron wurde zuerst mit im Ueberschuß zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und, nach Abscheidung des Kieselfluornatriums, die Jodsäure durch Abdampfung erhalten. Später fand er aber, daß man nur nöthig habe, eine Lösung von 1 Atom jodsaurem Natron mit 2 At. concentrirter Schwefelsäure durch 12 bis 15 Min. langes Kochen zu zersetzen, die Flüssigkeit dann abzudampfen, und nach einer gewissen Concentration an einer 20° bis 25° warmen Stelle stehen zu lassen, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die man mit ganz wenigem Wasser abwäscht, und dann auf Löschpapier trocken werden läßt. Diefes ist Jodsäure, die man krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in Wasser auflöst, dem man entweder Schwefelsäure oder Salpetersäure beimischt, und diese Auflösung dann an einer warmen Stelle sich concentriren läßt. Die Jodsäure krystallisirt dabei in dem Maasse heraus, als sich die zugesetzte Säure concentrirt und eine Mutterlauge bildet, worin die Jodsäure wenig löslich ist. Sie schießt zwar auch aus einer bloßen Lösung in Wasser an, allein um sie in regelmäßigen Krystallen zu bekommen, muß man die concentrirte saure Flüssigkeit abgießen, ehe sie über den Krystallen eintrocknet. Endlich kann man auch die Jodsäure erhalten, wenn man Chlorjod mit so

viel Chlor sättigt, daß es fest wird, dasselbe zu Pulver reibt, und mit Aether oder wasserfreiem Alkohol vermischt, der etwas unverändertes Chlorjod und Chlorwasserstoffsäure auflöst, und Jodsäure in Gestalt eines weissen Pulvers zurückläßt. Die krystallisirte Jodsäure bildet sechsseitige Blätter, ist im Wasser sehr leicht löslich, ohne doch an der Luft zu zerfließen, ist schwer löslich in Alkohol, so daß sie aus ihrer Auflösung davon gefällt wird, und besitzt einen eigenen, etwas jodartigen Geruch, der sich besonders beim Oeffnen der Flaschen, worin man sie aufbewahrt, zu erkennen gibt. Serullas hat nicht gefunden, daß ihre Auflösung Gold angreift, und die Verbindungen, die sie, wie Davy zu finden glaubte, mit anderen Säuren eingehen soll, hält Serullas für einen Irrthum, aus dem Umstand entstanden, daß andere Säuren die Jodsäure aus ihrer concentrirten Auflösung niederschlagen, aber in allen diesen Fällen ohne mit der fallenden Säure chemisch verbunden zu sein. Indessen möchte doch des berühmten Davy's Angabe nicht so ohne weitere Prüfung als unrichtig zu verwerfen sein, zumal da er bei diesen Doppelsäuren einige Eigenthümlichkeiten fand, die der reinen Jodsäure nicht angehören.

Dumas \*) hat eine Verbindung von Oxalsäure mit Chlorwasserstoffsäure entdeckt, die er *Chloroxalsäure* nennt. Sie entsteht, wenn concentrirte Essigsäure in einer Atmosphäre von Chlorgas einige Stunden lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Um sie rein zu bekommen, muß das Gas im Ueberschuss vorhanden sein. Auf ein Litre (35 Dec. C. Z.) trocknes Chlorgas darf man höchstens 0,9

Chloroxal-  
säure.

\*) Journal de Chimie med. VI. 650.

vollkommen concentrirte Essigsäure nehmen. Zu Ende des Versuchs bekleidet die Chloroxalsäure in breiten Blättern die innere Seite und den Boden des Gefäßes. Vermittelst getrockneter atmosphärischer Luft treibt man alsdann die Gase aus der Flasche aus. Diese bestehen aus Chlorgas und gebildetem Salzsäuregas. Die Krystalle in der Flasche löst man hierauf in Wasser auf und dunstet im luftleeren Raum ab, in welchen man Schwefelsäure und ein Gefäß mit ungelöschtem Kalk gestellt hat. Nach dem Abdampfen erhält man die Chloroxalsäure in Krystallen, die jedoch nicht selten auch Oxalsäure enthalten; von der sie befreit werden, wenn man die Masse sogleich bei einer Temperatur von  $+50^{\circ}$ , wobei die Oxalsäure nicht flüssig wird, schmilzt und den geschmolzenen Theil abgießt; die erstarrte Säure wird alsdann, will man sie regelmäßig krystallisirt haben, von Neuem aufgelöst und im Vacuum abgedampft. — Diese Säure ist farblos und geruchlos, hat aber einen brennenden, gerade nicht sauren Geschmack, und färbt, wie die flüchtigen fetten Säuren, die Zunge weiß, worauf sie einen aromatischen, etwas bitteren Geschmack hinterläßt. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln von  $80^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ . Sie schmilzt zwischen  $+44^{\circ}$  und  $45^{\circ}$ . Bei  $+44^{\circ}$  erstarrt sie nach dem Schmelzen, und krystallisirt dabei, wenn es langsam geschieht, in großen Rhomben. Im luftleeren Raum kocht sie bei  $+200^{\circ}$  und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wobei sich auf die innere Seite des Gefäßes ihr Dampf als ein glänzender Reif krystallisirt absetzt. In der Luft kocht sie ungefähr bei  $+300^{\circ}$  und zersetzt sich dabei theilweise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Zurücklassung von Kohle. In Wasser ist sie äußerst leicht löslich und zerfließt sehr

in der Luft. Ihre wässrige Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Auch in Aether ist sie leicht löslich, der sie durch Schütteln aus ihrer wässrigen Lösung aufnimmt. Nach Dumas ist ihre Zusammensetzung folgende:

Kohlenstoff	16,6	Atome	2
Wasserstoff	1,4	—	2
Chlor	48,8	—	2
Sauerstoff	33,2	—	3

Dies könnte durch  $\text{HCl} + \text{C}$  ausgedrückt werden. Diese Säure bildet eigene Salze. Dumas hat einige davon untersucht und gibt von ihnen an, daß sie sehr leichtlöslich seien, daß sie übrigens hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der französischen Akademie der Wissenschaften, in welcher dieser Gegenstand vorgetragen wurde, nicht verdienten. Was in solchen Fällen die Aufmerksamkeit interessirt, ist, sonderbar genug, eben so verschieden, wie der Geschmack verschiedener Personen. Für mich z. B. würde die Kenntniß der Zusammensetzung dieser Salze, d. h. der Sättigungscapacität dieser Säure, so wie ihr Verhalten bei der trocknen Destillation, nicht allein von größerer Wichtigkeit als die Kenntniß ihrer Löslichkeit in Wasser gewesen sein, sondern mir scheint auch, so lange diese Umstände nicht bekannt sind, einer der wichtigsten Punkte in der Geschichte dieser Säure noch zu fehlen.

Liebig und Wöhler \*) haben eine Untersuchung über die Säuren des Cyans mitgetheilt, welche, in Betracht der Schwierigkeit der Arbeit und der unerwarteten Beschaffenheit der Resultate, so wie der Klarheit, die sie über einen vorher so ver-

Cyansäure u.  
Cyanursäure.

\*) Poggendorff's Annal. XX. 369.



wickelt gewesenen Gegenstand verbreitet, mit Recht als die wichtigste Arbeit zu betrachten ist, deren ich in diesem Jahresberichte zu erwähnen habe. Es ist bekannt, daß Wöhler von seiner Seite eine Säure entdeckt hat, die von ihm zuerst Cyansäure genannt worden, späterhin aber den Namen cyanige Säure bekommen hat, und daß Liebig auf der anderen Seite die Knallsäure entdeckt hat, die eine isomerische Modification der ersteren ist. Ferner ist es bekannt, daß Serullas eine andre Säure entdeckte, die entsteht, wenn man Chlorcyan mit Wasser kocht, und welche, nach seiner Analyse, aus Cyan und doppelt so viel Sauerstoff, als die Wöhlersche enthält, zusammengesetzt ist, was eine Aenderung des Namens der letzteren veranlaßte, indem die von Serullas entdeckte Säure den Namen Cyansäure bekam. Ferner ist bekanntlich von Wöhler erwiesen worden, daß diese Säure durch längeres gelindes Erhitzen von krystallisirtem Harnstoff erhalten werden kann, wobei Ammoniak entwickelt wird, und die Cyansäure zurückbleibt, daß aber, unter der Voraussetzung, daß die von Prout angegebene Zusammensetzung des Harnstoffs und die Zusammensetzung der Cyansäure, so wie sie Serullas gefunden hat, die richtige sei, diese Zersetzungsweise des Harnstoffs in Ammoniak und Cyansäure nur unter der Bedingung erklärbar sei, daß dabei zugleich Stickstoff oder Kohlenstoff frei werde, was jedoch nicht der Fall ist (vergl. Jahresb. 1831, p. 82.). Um über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, wurde die Untersuchung unternommen, deren Resultate ich nun mittheilen will.

Zuerst wurde der Fehler in der Analyse des Harnstoffs gesucht; allein nach mehreren Wiederholungen derselben, selbst mit größeren Mengen

von

von Harnstoff, wurde stets dasselbe Resultat erhalten, wie es Prout angegeben hat, und welches genau mit 1 Atom cyanigsaurem Ammoniak und 1 At. Wasser übereinstimmt. Bei diesen analytischen Versuchen ergab es sich ferner, daß der Harnstoff bei seiner Umwandlung in die Serullas'sche Cyansäure nichts weiter als Ammoniak (ohne Kohlensäure), ein geringes Sublimat von cyanigsaurem Ammoniak (das noch nicht Harnstoff ist) und Cyansäure gibt. Die Existenz von cyanigsaurem Ammoniak, in der Eigenschaft von Salz, war vorher nicht bekannt gewesen, allein es ergab sich nun, daß dieses Salz wirklich existirt, daß es aus seinen Bestandtheilen gebildet wird, und sich sowohl in fester Form, wenn es durch Sublimation gebildet wird, als auch in Auflösung unverändert erhält, so lange diese letztere nicht in der Wärme abgedampft wird, in welchem Fall sich die Bestandtheile allmählig zu Harnstoff umsetzen, ohne daß übrigens etwas abgeschieden wird. So lange noch etwas vom Salze übrig ist, entwickelt Kali Ammoniak daraus, was nicht mehr geschieht, sobald die Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist. Daß dieser Umstand nicht sogleich bei der künstlichen Bildung des Harnstoffs entdeckt wurde, hatte darin seinen Grund, daß man den verändernden Einfluß, den hierbei das Abdampfen hatte, nicht voraussah. — Als sich der Fehler nicht in der Zusammensetzung des Harnstoffs fand, wurde er in der Cyansäure gesucht; anfangs vergebens, so lange man, auf Serullas's Analyse vertrauend, in der Säure keinen Wasserstoff vermuthete; indessen wurde doch bald bemerkt, daß bei Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd mehr Wasser erhalten wurde, als der bloßen Feuchtigkeit in den angewandten Materialien zugeschrieben werden konnte, und als die Menge

dieses Wassers bestimmt wurde, ergab es sich, daß die Säure aus einer gleichen Anzahl Atome Cyan, Wasserstoff und Sauerstoff bestand. Die Analyse der Salze dieser Säure erwies ferner, daß dieselbe 3 mal den Sauerstoff der Basis enthält, woraus also folgende Zusammensetzung abzuleiten ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Cyan ..	60,496	3	60,825
Wasserstoff	2,390	3	2,301
Sauerstoff	37,114	3	36,874

Das Atomgew. der Säure wird darnach 813,585 und ihre Zusammensetzungsformel  $N^3 C^3 H^3 O^3$  \*). Hierauf war es nun leicht, den Verlauf bei der Zersetzung des Harnstoffs einzusehen; denn aus 2 Atomen dieser Säure können 3 Atome wasserhaltiger cyaniger Säure gebildet werden, da  $2 N^3 C^3 H^3 O^3 = 3 N^2 C^2 O + 3 H$  ist, und da der Harnstoff dieselbe Zusammensetzung wie cyanigsaures Ammoniak mit 1 At. Krystallwasser hat, so ist es folglich klar, daß wenn das Ammoniak weggeht und das Wasser bei der Säure zurückbleibt, diese die Zusammensetzung bekommen muß, wie sie die obige Analyse angibt.

Die hier untersuchte Säure ist demnach nicht

---

\*) Diese Zusammensetzungsformel ist auch in so fern von Wichtigkeit, als ein neutrales Salz von dieser Säure nach der Formel  $R + N^3 C^3 H^3 O^3$  zusammengesetzt ist, und daraus hervorgeht, daß beim Stickstoff und Wasserstoff ein Volumen und ein Atom gleich sein müssen, weil, wenn es sich so verhielte, wie die englischen Chemiker ohne Ausnahme dafür halten, daß ein Atom von jedem dieser Elemente gleich sei mit 2 Volumen, diese Säure  $1\frac{1}{2}$  Atom von jedem derselben enthalten würde, und nicht Salze hervorgebracht werden könnten, die nur ein Atom Basis enthielten, wenn diese nicht mehr als ein Atom Sauerstoff enthält; eine Ansicht, die sich freilich advocatorisch vertheidigen liesse durch Anführung der Formeln für die phosphorsäuren und arseniksauren Salze.

mehr das, für was man sie hielt, und kann daher nicht mehr den Namen Cyansäure behalten; Liebig und Wöhler nennen sie darum *Cyanursäure*, von Cyan, welches als darin enthalten angenommen werden kann, und *ovpos* Urin, da sie so leicht durch Zersetzung sowohl von Harnstoff als Harnsäure zu erhalten ist. Der Name *Cyansäure* kommt nun wiederum derjenigen Säure zu, die ihn zuerst erhielt, und der Name cyanige Säure fällt, wenigstens vorläufig, aus der Wissenschaft weg. — Es konnte nun die Frage entstehen, ob nicht die Cyanursäure als wasserhaltige Cyansäure zu betrachten sei. Diese Frage beantworten die Verfasser bestimmt mit Nein, da die Cyansäure eine größere Sättigungscapacität habe, so daß dieselbe Quantität Cyan in beiden Säuren, in den cyansauren Salzen  $1\frac{1}{2}$  mal so viel Basis entspreche, als in den cyanursauren. Als ferneren Beweis dagegen führen sie den Umstand an, daß die Cyanursäure ohne Veränderung von kochender Schwefelsäure aufgelöst wird, und aus dieser Auflösung wieder krystallisirt erhalten werden kann. Als beste Methode, diese Säure rein darzustellen, soll man, nach ihnen, die nach der Zersetzung des Harnstoffs zurückbleibende graue Masse in kochender Schwefelsäure auflösen und so lange tropfenweise Salpetersäure hinzufügen, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist. Nach dem Erkalten vermischt man sie mit Wasser, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weißes Krystallmehl niedergeschlagen wird. Man erhält sie in schönen großen Krystallen, wenn eine kochendheiß gesättigte Auflösung in Wasser auf einer  $+60^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  warmen Sandkapelle bis zur Hälfte abgedampft, und dann mit der Kapelle erkalten gelassen wird. Diese Krystalle enthalten 21,56 p. C. Wasser, des-

sen Sauerstoff sich zu dem der Säure  $=2:3$  verhält, d. h. sie bestehen aus einem Atom wasserhaltiger Säure mit einem Atom Krystallwasser.

Bei der Destillation wird die Cyanursäure unter Erscheinungen zersetzt, die noch vor wenigen Jahren ganz unbegreiflich gewesen wären, und höchst merkwürdige und interessante fernere Beweise für die Existenz isomerischer Verhältnisse darbieten. — Wird die, im Wasserbade von allem Krystallwasser wohl befreite Säure in einer, mit einer Vorlage versehenen, kleinen Retorte bei allmählig bis zum Glühen gesteigerter Hitze destillirt, und dabei die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt erhalten, so destillirt die Säure in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit über, die von ein wenig einer weissen Substanz schwach getrübt ist.

Das Destillat ist nicht mehr Cyanursäure, sondern wasserhaltige Cyansäure, dadurch entstanden, daß sich aus 2 Atomen Cyanursäure 3 Atome wasserhaltiger Cyansäure gebildet haben. Als Beweis, daß das Destillat wasserhaltige Cyansäure sei, dient auch der Umstand, daß man ganz dasselbe Liquidum erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd in einem Strome von trocknem Salzsäuregas gelinde erwärmt. Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, dünnflüssig, von durchdringend saurem Geruch, nicht unähnlich der Essigsäure; sie ist sehr flüchtig, verdunstet leicht in andern Gasen, aus denen sie dann nur schwierig zu condensiren ist; ihr Dampf röthet stark feuchtes Lackmuspapier, reizt die Augen sogleich zum Thränen, und erregt an den Händen ein beißendes Gefühl. Der geringste Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigen Schmerzen augenblicklich eine

weisse Blase. Ihr Gas ist nicht entzündlich. Diese Säure hat nur sehr geringe Beständigkeit. Läßt man sie in dem mit Eis abgekühlten und wohl verschlossenen Gefäß stehen, so findet man sie nach Verlauf einer Stunde zu einer schneeweissen, trocknen, harten, dichten und da, wo sie das Glas berührte, emailartigen Masse erstarrt, ohne daß sich dabei ein gasförmiger Stoff entwickelt hätte, und ohne daß diese Substanz sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von mehreren auswiese. Diese Erscheinung ist eine unter den Augen vor sich gehende isomerische Veränderung, wobei die wasserhaltige Säure, ohne etwas abzugeben oder aufzunehmen, sich in diesen Körper verwandelt. Bei diesem isomerischen Uebergang wird Wärme entwickelt, die vom Eis beständig gebunden wird; läßt man aber das Gefäß mit der flüssigen Säure in der Luft stehen, so trübt sie sich nach wenigen Augenblicken, indem sie in beständig zunehmender Menge die weisse Substanz absetzt, erwärmt sich dabei, und es entstehen in ihr dicht auf einander folgende Explosionen, wodurch die Masse umhergeworfen wird, indem sich nämlich auf ungleichen Punkten in derselben der weisse Körper mit solcher Schnelligkeit bildet, daß die dadurch entwickelte Wärme die noch unveränderten Antheile Säure augenblicklich in Dampfform verwandelt und dadurch die Explosionen verursacht; schon nach 5 Minuten ist die Metamorphose beendet. Diese Explosionen finden auch in verschlossenen Gefäßen statt, nach deren Oeffnung man nachher keinen permanent gasförmigen Körper entwickelt findet. Ausserdem führen Liebig und Wöhler noch mehrere Versuche an, die ebenfalls beweisen, daß die Metamorphose ohne alle Gasent-

wicklung, oder im Allgemeinen ohne alle Veränderung in den relativen Quantitäten der Bestandtheile vor sich geht.

Von Wasser wurde der Dampf der wasserhaltigen Cyansäure sogleich in Menge absorhirt. Schon nach wenigen Minuten fing die Flüssigkeit an, sich zu erwärmen, und entwickelte Kohlensäuregas, so daß sie zuletzt völlig aufbrauste; im ersten Augenblick war sie sauer, wurde aber bald alkalisch, und es ging darin die Umwandlung in Ammoniak und Kohlensäure vor sich, von der wir schon wußten, daß sie diese Säure mit Wasser erleidet. Das entstehende Aufbrausen rührte davon her, daß, nachdem sich kohlensaures Ammoniak gebildet hatte, ein Theil dieses Ammoniaks von neu hinzukommender Cyansäure gesättigt, und dabei die Kohlensäure ausgetrieben wurde. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb eine weiße Masse zurück, die aus in Harnstoff verwandeltem cyansäuren Ammoniak und dem oben beschriebenen unlöslichen weißen Körper bestand. Wurde dagegen Cyansäure in Eis condensirt, in einem mit Eis umgebenen Gefäße, so schmolz das Eis und verwandelte sich in eine Lösung von Cyansäure in Wasser; sobald die Temperatur derselben aber über  $0^{\circ}$  zu steigen anfang, traten die eben angegebenen Zersetzungs-Erscheinungen ein, indem sich die Flüssigkeit ebenfalls durch Absetzung des weißen Körpers trübte.

Um die Natur des unlöslichen weißen Körpers näher zu bestimmen, wurde derselbe durch Verbrennung analysirt, wodurch es sich ergab, daß er dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure habe. Er ist also eine isomerische Modification dieser letzteren Säure, und sie nennen ihn daher *unlösliche Cyanursäure*. Eigentlich kann er nicht als eine iso-

merische Modification der wasserhaltigen Cyansäure betrachtet werden, da diese aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während dagegen die beiden Cyanursäuren selbst die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung ausmachen. Eben so ist der Harnstoff nicht in der eigentlichen Bedeutung des Wortes eine isomerische Modification von wasserhaltigem cyansauren Ammoniak, welches aus drei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während der Harnstoff selbst nur aus einem solchen gebildet ist; wenigstens ist zu bemerken, daß dies isomerische Verhältnisse anderer Art sind, als zwischen den beiden Phosphorsäuren, den beiden Weinsäuren, und den beiden Cyanursäuren statt finden. Liebig und Wöhler machen in dieser Beziehung darauf aufmerksam, wie wenig richtig es sei, im Allgemeinen die Körper von organischer Zusammensetzung, als stets aus zwei binären Verbindungen zusammengesetzt, und also unbedingt als zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung zu betrachten; denn wenn wir z. B. den Aether als aus  $4 \text{ CH} + \text{H}$  zusammengesetzt annehmen, so wäre es wohl möglich, daß sich künftig einmal aus diesen beiden eine Verbindung hervorbringen ließe, die eben so wenig Aether wäre, als die wasserhaltige Cyansäure Cyanursäure ist.

Die unlösliche Cyanursäure kann auch dadurch erhalten werden, daß man cyansaures Kali mit gleichen Theilen krystallisirter Oxalsäure zusammenreibt und gelinde erwärmt. Es entsteht dabei zuerst saures oxalsaures Kali und wasserhaltige Cyansäure, das Gemenge wird breiartig, und stößt den Geruch nach Cyansäure aus, erhärtet aber bald, und nun zieht Wasser oxalsaures Kali aus und läßt die unlösliche Säure zurück. Diese Entdeckung hatte Lie-



big schon einige Zeit vor der gemeinschaftlichen Arbeit gemacht, ohne damals die eigentliche Natur dieser Cyanverbindung einsehen zu können. — Mehr oder weniger entsteht auch stets davon bei der Zersetzung cyansaurer Salze durch andere Säuren. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: In einem Destillationsgefäße erhitzt, gibt er wasserhaltige Cyansäure. In Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn so, als wäre er noch wasserhaltige Cyansäure, sie entwickelt damit Kohlensäuregas, und nimmt dabei Ammoniak und Wasser auf. Von kaustischem Kali dagegen wird er so aufgelöst, als wäre er gewöhnliche Cyanursäure, und er gibt damit gewöhnliches cyanursaures Kali. (Ueber den Cyanäther siehe weiter unten.)

Sättigungs-  
capacität der  
Borsäure.

Tünnermann \*) hat eine ausführliche Untersuchung über die Sättigungscapacität der Borsäure angestellt, mit Resultaten, die bedeutend von dem abweichen, was wir als ziemlich sicher über das Sättigungsverhältniß dieser Säure zu wissen glaubten. Diese Versuche bestehen eigentlich in der Analyse der Niederschläge, die durch verschiedene Metall- und Erdsalze mit einer Auflösung von borsaurem Natron erhalten werden, wodurch er Approximationen zu einer Menge von Brüchen, zu  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{12}$  und  $\frac{1}{16}$  borsauen Salzen, bekam. Die Resultate dieser Untersuchung gründen sich auf zwei Umstände, daß nämlich die borsauen Salze ihre Bestandtheile mit anderen selten geradeauf umtauschen, wovon weiter unten beim borsauen Silberoxyd ein merkwürdiges Beispiel angeführt werden soll, und daß die Zusammensetzung der Niederschläge wäh-

\*) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorol., II. 1.

rend des Auswaschens beständig verändert wird, so daß man nach ungleich lange fortgesetztem Auswaschen auch verschiedene Resultate erhält. Natürlicherweise, wenn man auch das Vermögen hat, seine analytischen Untersuchungen gut anzustellen, und man wendet sie auf solche Fälle an, so hat man doch seine Mühe verloren.

Wach \*) hat eine Untersuchung angestellt über die Fällung der Metalle durch andere auf nassem Wege, in der Absicht, dabei das reducirte in zusammenhängendem und geschmeidigem Zustand zu bekommen, und hat gezeigt, daß sobald diese Fällung nur hinreichend langsam bewirkt wird, durch die Langsamkeit des Prozesses allein schon dem reducirten Metall diese Form gegeben werden kann. Am besten glückt es, wenn das fallende Metall in einer zum Theil mit Brunnenwasser gefüllten und am unteren Ende mit Blase zugebundenen Glasröhre enthalten ist, und so in die Lösung des zu fällenden Metalles hineingestellt wird. Das auf der Blase ruhende Metall erstreckt seine reducirende Wirkung durch die Blase hindurch, und es entsteht ein electrischer Prozeß, durch den das aufgelöste Metall auswendig auf der Blase reducirt wird, indem die Säure, worin es aufgelöst war, durch die Blase eindringt und das fallende auflöst, unterdessen die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe steigt. Diese Combination ist zuerst von Fischer entdeckt, und ist späterhin mit Endosmose und Exosmose verwechselt worden. Das reducirte Metall bildet nun eine unebene, meist warzenförmige, aber zusammenhängende Masse, die zuletzt die ganze Oberfläche der Blase bedeckt. Statt der Blase kann man dünne Schei-

*Metalle.*  
Reduction auf  
nassem Wege  
in zusammen-  
hängenden  
Massen.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 40.

ben von Koth oder Schiefer neheten, die Reduction geht aber dann langsamer vor sich, als nöthig ist, um das reducirte Metall in zusammenhängender Masse zu bekommen. Auch kann man das fallende Metall in ein Futteral von feuchter Blase einnähen, die dann aber wenigstens dreifach über einander genommen werden muss, und so in die Lösung des zu fallenden Metalles stellen. Wach stellte seine Versuche mit Kupfer, Antimon, Wismuth, Silber und Platin an; alle diese gaben zusammenhängende, wie geschmolzene Massen. Mit Blei dagegen wollte es nicht glücken.

*Electrone-  
gative Me-  
talle.  
Selen.*

Auf einer Reise im vergangenen Sommer hatte ich bei dem verdienstvollen Zinken, dem wir die Entdeckung des Selens und Palladiums auf dem Harz zu danken haben, auf der Silberhütte in der Nähe von Mägdesprung, Gelegenheit, die größte Masse von Selen zu sehen, die bis jetzt zusammen gebracht war. Auf Veranstaltung von Zinken ist es durch Bennecke aus selenhaltigen Erzen ausgezogen, und beträgt gewiss mehr als ein Lispfund (20 Pfund) an Gewicht. Es wird für Rechnung des Bergwerks verkauft, und kommt in 3 Zoll langen Stangen, von der Dicke eines Gänsekiels, in den Handel.

Magnus \*) gibt für die Abscheidung des Selens aus einem wenig selenhaltigen Schwefel folgende Methode an: Man mengt sehr genau 1 Th. davon mit 8 Th. feingeriebenem Braunstein und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Man erhält schweflige Säure, Schwefelmangan und ein Sublimat von Selen, entweder als solches oder zuweilen als selenige Säure, wenn der Braunstein in zu großem Ueberschuss da war. Zuweilen ist es nützlich, das

---

\*) Poggendorff's Annal., XX. 165.

schwefligsaure Gas in Wasser zu leiten, indem man dadurch noch etwas reducirtes Selen bekommen kann. Das sublimirte Selen enthält ein wenig Schwefel, dessen Einmischung nicht vorgebeugt werden kann, der sich aber leicht durch etwas Kalihydrat, oder durch Oxydation und nachherige Reduction mit schwefliger Säure entfernen läßt.

Orfila \*) hat gezeigt, daß sich das metallische Arsenik, wenn man es mit Wasser kocht, auf Kosten desselben oxydirt, indem sich arsenige Säure auflöst und ein braunes, pulverförmiges Wasserstoffarsenik abscheidet und in der Flüssigkeit schwimmt. In Folge dieser Erfahrung rath Orfila, bei Reductionsversuchen von Arsenik in gerichtlich-medizinischen Fällen, statt die Probe auf glühende Kohlen zu werfen, um den Geruch davon zu beobachten, dieselbe lieber einige Stunden lang in Wasser zu kochen, um dadurch eine mit Schwefelwasserstoffgas auf arsenige Säure reagirende Flüssigkeit zu bekommen. Dieser Ansicht kann ich nicht beistimmen. Es ist dieß eine Reaction, die bei solchen Proben gewöhnlich schon statt gefunden hat, ehe man zur Reductionsprobe kommt, und durch deren Trüglichkeit gerade die Reductionsprobe nothwendig wird. Dagegen ist es so einfach und zugleich so entscheidend, die Sublimationsröhre nahe über dem vermutheten Anflug von Arsenik abzuschneiden, über der Flamme einer Spirituslampe gelinde zu erhitzen, und dabei die Nase darüber zu halten; man kann fast sagen, daß erst dann, wenn sich das Arsenik auf diese Weise durch den Geruch offenbarte, die Probe die juridische Sicherheit habe.

Arsenik,  
Oxydation in  
Wasser.

Saladin \*\*) hat untersucht, ob feste, giftige Vermuthete

\*) Journal de Ch. medic., VI. 9.

\*\*) A. a. O. pag. 553.

Flüchtigkeit  
der arsenigen  
Säure mit  
Wasserdäm-  
pfen.

Stoffe, wie z. B. arsenige Säure, verschiedene vegetabilische Salzbasen etc., bei der Destillation mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden, und von allen hat er im Destillat Spuren wieder gefunden. Er vermischte 4 Gramm (ungefähr  $\frac{1}{4}$  Loth) gepulverte arsenige Säure mit einer Pinte ( $\frac{1}{2}$  Quart) Wasser und destillirte fast bis zur Trockne, worauf er in dem Destillat 0,611 Grm. arsenige Säure fand. — Dieser Versuch ist durchaus falsch angegeben, denn schon einige Milligrammen wäre viel gewesen; allein er bestimmte überdem die Menge der arsenigen Säure auf die Weise, daß er zu dem Destillat kaustisches Kali hinzusetzte, bis zu  $\frac{9}{10}$  abdampfte, und dann durch Schwefelwasserstoff fällte. Es ist aber bekannt, daß arsenigsaures Kali von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser lösliches Schwefelsalz umgewandelt wird. Ich würde Saladin's Arbeit in diesem Bericht gar nicht angeführt haben, wenn nicht der Gegenstand an sich von Wichtigkeit wäre. Ich habe alle Ursache, zu vermuthen, daß bei der Destillation keine arsenige Säure mit den Wasserdämpfen übergehe, und daß eine Lösung davon, in einem offenen Gefäße bei Siedhitze abgedampft, wieder dasselbe Gewicht arseniger Säure zurückläßt, wenn man einen durch das Aufspritzen der Tropfen möglichen Verlust vermieden hat. Wird aber die Flüssigkeit in einer Glasretorte destillirt, so möchte selten einer mechanischen Ueberführung vorgebeugt werden können, die in diesem Falle theils durch Spritzen, theils durch Heraufkriegen der Flüssigkeit an dem Glase vor sich geht, wie man so oft zu sehen Gelegenheit hat; um ein völlig reines Destillat zu erhalten, muß man es fast stets umdestilliren. Bei den Versuchen, die ich vor einiger Zeit über die Natur der Milchsäure anstellte, um zu sehen,

wie leicht sie als angebliche Essigsäure überdestillirt, fand ich stets, daß das Destillat, obgleich mit der äußersten Vorsicht destillirt, nicht allein Milchsäure, sondern auch die anderen, sie begleitenden Materien enthielt, die jedoch beim Umdestilliren in der Retorte zurückblieben. (Lehrb. d. Chemie IV., p. 579.) Da sich bei Saladin's Versuchen ein in der angewandten Wassermenge nicht lösliches Pulver fand, so ist daraus leicht zu ersehen, daß die Destillation nicht ohne starkes Ueberspritzen möglich gewesen ist.

Soubeiran \*) hat eine ganz vortreffliche Arbeit über mehrere Verhältnisse des Arseniks und über die Eigenschaften und Zusammensetzung des Arsenikwasserstoffgases mitgetheilt. Dieses Gas bereitet er auf folgende Weise: Man erhitzt in einer Retorte von Steingut oder Porzellan ein Gemenge von gleichen Theilen granulirtem Zink und metallischem Arsenik, die sich dabei mit einander vereinigen, indem man zuletzt die Hitze bis zum Schmelzen des Gemisches verstärkt hat. Nach dem Zerschlagen der Retorte findet man ein Arsenik-Zink in zusammengeschmolzener Masse, welches beim Uebergießen mit Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Gewichte Wassers verdünnt ist, ein mit Arsenik so vollständig gesättigtes Wasserstoffgas gibt, daß es ohne Rückstand von einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd absorbirt wird. Das Arsenik-Zink läßt dabei eine mit Arsenik übersättigte Verbindung von Zink und den Metallen, die zufällig in letzterem enthalten waren, zurück. Die Zusammensetzung dieses Gases stimmte mit den Angaben von Dumas überein; es enthält sein  $1\frac{1}{4}$ faches Volumen Wasser-

Arsenikwasserstoff.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 407.

stoffgas und besteht aus  $\text{AsH}^3$ . Soubeiran fand dabei, daß alles Arsenikwasserstoffgas, nach welcher der bisherigen Methoden es auch erhalten werde, dieselbe Zusammensetzung hat. Es wird schon bei der Hitze einer Spirituslampe in Wasserstoffgas und sich absetzendes metallisches Arsenik zersetzt. Von Sauerstoffgas wird es zersetzt, und gibt Wasser und Arsenik, oder, wenn der Sauerstoff hinreicht, arsenige Säure. Chlor und Jod zersetzen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefel bildet damit, bei der Temperatur, wobei er schmilzt, Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung des Arsens, welches sich erst später mit Schwefel verbindet. Phosphor verhält sich auf ähnliche Weise, Wasser absorbiert davon  $\frac{1}{3}$  seines Volumens, und fällt alsdann Metallösungen. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Gas zersetzt. Auf Alkalien und alkalische Erden wirkt es in höherer Temperatur wie das Arsenik allein. Ob die reducirten Metalle in höherer Temperatur zersetzend darauf einwirken, konnte nicht bestimmt werden, da die Zersetzung auch ohne sie schon durch die bloße Hitze bewirkt wird. Das Gas verändert nicht solche Metall-Auflösungen, deren Metalle das Wasser zersetzen, wie z. B. die Salze von Zinkoxyd, Manganoxydul und Zinnoxydul; in den Lösungen der unedlen Metalle wird Arsenikmetall gefällt, und in denen der edlen nur arsenikfreies Metall reducirt, wobei man in der Flüssigkeit arsenige Säure findet. Zinnoxydsalze werden davon mit braungelber Farbe gefällt.

Bekanntlich scheidet sich bei der Auflösung von Arsenikkalium in Wasser eine dunkelbraune Substanz ab, von der Gay-Lussac und Thénard gezeigt haben, daß sie eine Verbindung von Arsenik mit Wasserstoff ist. Man schloß nachher, daß die

eben so gefärbten Niederschläge, die sich bilden, wenn Arsenihwasserstoffgas mit Chlor oder mit lufthaltigem Wasser in Berührung kommt, ebenfalls Arsenikwasserstoff seien; allein Soubeiran hat gezeigt, daß dieselben, nach gutem Trocknen mit Kupferoxyd erhitzt, keine Spur von Wasser gaben, was dagegen mit der durch Arsenikkalium gebildeten braunen Substanz der Fall war. Bei Anwendung von Arsenik als negativem Leiter einer electrischen Säule konnte Soubeiran bei der Wasserzersetzung nicht den starren Arsenikwasserstoff hervorbringen, wie es Davy, vielleicht mit einer weit größeren electrischen Kraft, geglückt war. Auch versuchte er die Zusammensetzung des starren Arsenikwasserstoffs zu bestimmen; da er aber in zu geringer Menge zu erhalten ist, um Resultate für die Waage geben zu können, versuchte Soubeiran das Gasvolum, das von einem Arsenikkalium von bekannter Zusammensetzung erhalten wird, mit dem zu vergleichen, welches nach der Rechnung erhalten werden müßte. Diese Versuche gaben sehr abweichende Resultate, indessen berechtigten doch, wie er glaubt, die analytischen Versuche zu dem Schluß, daß die Verbindung  $AsH^2$  sei. Dieses Resultat dürfte jedoch nicht richtig sein. Es wäre dies dann eine gleiche Zusammensetzung, wie das Phosphorwasserstoffgas hat, welches durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure erhalten wird, welches, wenn H. Rose's Versuche über seine Zusammensetzung ein richtiges Resultat gegeben haben,  $PH^2$  ist, was indessen, in Betracht der damit streitigen Resultate von Dumas und Buff, vorläufig noch als eine nicht definitiv entschiedene Materie zu betrachten ist. Inzwischen haben wir gesehen, daß Magnus erwiesen hat (p. 51.), daß auch der Phosphor, gleich dem Arsenik,



eine starre Verbindung mit Wasserstoff eingeht, von der zu vermuthen ist, daß sie eine mit der Arsenik-Verbindung analoge Zusammensetzung habe.

Wirkung des  
Arseniks auf  
Alkalien bei  
höherer Tem-  
peratur.

In derselben Abhandlung hat Soubeiran die gegenseitige Einwirkung von Arsenik und Alkali bei höherer Temperatur beschrieben, was auch schon der Gegenstand von Untersuchungen von Gehlen und Gay-Lussac gewesen ist. Die Resultate von Soubeiran's Versuchen bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wußten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und mit wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwicklung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgießen von Wasser eine Entwicklung von Arsenikwasserstoff veranlaßt. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, daß das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwicklung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt er auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustand gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenig-

sau-

saures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radicals gefärbt, die beim Aufgießen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Landgrebe \*) hat das Phosphorarsenik untersucht. Es wurde erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit feingeriebenem Arsenik in einem Glaskolben, wobei sich die Verbindung in dunkelbraunen, matt metallisch glänzenden Tropfen sublimirte. Wiewohl etwas weich, liefs sie sich doch pulvern und gab ein schwarzes Pulver. In offner Luft erhielt sie sich unverändert, aber beim Erhitzen entzündete sie sich leicht. Er fand sie aus 86 Th. Arsenik und 14 Th. Phosphor zusammengesetzt, was keiner bestimmt proportionirten Verbindung entspricht.

Phosphorarsenik.

In dem Eisen, welches aus den Erzen vom Ta- berg in Småland gewonnen wird, hat Sefström ein neues Metall aufgefunden, von ihm *Vanadin* (lateinisch *Vanadium*) genannt, nach Vanadis, einem Beinamen der gothischen Göttin Freya. Nach Rinman (dem Sohn) kann man leicht finden, ob ein Stabeisen kaltbrüchig ist, wenn man auf die blanke Oberfläche desselben einen Kreis mit Talg zeichnet, und innerhalb desselben verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure schüttet. Bleibt dabei das Eisen unter der Flüssigkeit nicht klar, sondern bedeckt sich mit einem dunklen Pulver (Phosphoreisen), so ist das Eisen kaltbrüchig. Als Sefström diese Probe auf Stabeisen aus Taberger Erzen anwandte, welches allgemein als das weichste aller schwedischen Stabeisensorten bekannt ist, traf dennoch die Rinman'sche Probe ganz so wie bei einem kaltbrüchi-

*Vanadium*,  
ein neues Metall.

\*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 184.

gen Eisen zu. Bei den hierauf angestellten Versuchen, um auszumitteln, was für eine fremde Substanz ein solches Verhalten verursachen könne, zeigten sich Erscheinungen, die nicht wohl mit dem übereinstimmten, was von den bis dahin bekannten Körpern zu erwarten war; sie veranlassten eine erweitertere Untersuchung, aus welcher hervorging, daß dieses Eisen einen früher nicht bekannt gewesenen metallischen Körper enthielt. Die Menge davon in jenem Stabeisen war indessen so gering, daß durch Auflösung mehrerer Pfunde Eisen kaum 1 Decigramm von dem neuen Körper erhalten wurde; Sefström beschloß daher, denselben in der Frischschlacke zu suchen, welche beim Frischen des vanadinhaltigen Roheisens erhalten wird, und auf diese Weise glückte es, dieses Metall in einer zu Untersuchungen hinlänglichen Menge darzustellen.

Die gepulverte Schlacke wird mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron gebrannt, wodurch das Vanadin in eine Säure verwandelt wird, und nun mit der übrigen Salzmasse mittelst Wassers von den unlöslichen Theilen der Schlacke geschieden werden kann. Beim genauen Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure fällt Kieselerde und Thonerde nieder, beide in Verbindung mit einer kleinen Menge Vanadinsäure, die durch wasserstoffschwelliges Schwefelammonium ausziehbar ist; der größte Theil aber bleibt in Auflösung, und kann daraus theils durch Blei-, theils durch Baryt-Salze gefällt werden. Letzteres scheint das sicherste zu sein; nach beendigter Fällung wird noch ein wenig kaustisches Alkali zugesetzt, um die letzten Antheile von vanadinsaurem Baryt, der vielleicht als saures Salz in der Flüssigkeit zurückgehalten sein könnte, abzuscheiden. Der noch nasse vanadinsäure

Baryt wird durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man zuletzt Alkohol zusetzt, um die Vanadinsäure zu Oxyd zu reduciren, welches sicherer aufgelöst bleibt; die Auflösung wird durch diese Reduction schön blau. Das abfiltrirte schwefelsaure Salz wird in Platin zur Trockne abgedampft, und die Schwefelsäure durch Glühen ausgetrieben, bis Vanadinsäure in geschmolzenem Zustand zurückbleibt. Dieselbe wird hierauf zu Pulver gerieben, in kohlensaurem Alkali aufgelöst, und aus dieser Auflösung dadurch niedergeschlagen, daß man Stücke von Salmiak hineinlegt; indem sie sich allmählig auflösen, schlägt sich vanadinsaures Ammoniak in Gestalt eines weissen Krystallmehls nieder, welches man in kochendem Wasser auflöst, filtrirt und krystallisiren läßt. Beim Glühen in offner Luft läßt es die Säure rein zurück.

Durch diese Behandlung wird die Vanadinsäure von einer Menge fremder Substanzen, die in dem gefällten vanadinsauren Baryt enthalten waren, getrennt, nämlich von einer bedeutenden Menge Phosphorsäure, von Thonerde, Zirkonerde, Eisenoxyd. Von Kieselerde wird sie indessen nicht eher vollkommen frei, als nach der Behandlung mit Flusssäure und Austreibung dieser letzteren mit Schwefelsäure.

Sefström beschränkte seine Arbeit darauf, daß er die Existenz des neuen Körpers nachwies, ihn aus der Schlacke auszog, von fremden Substanzen reinigte, und dann die Verhältnisse bestimmte, die ihn von allen übrigen characteristisch unterscheiden; diese sind: seine Eigenschaft, als Vanadinoxid mit Säuren blaue Salze zu geben, und mit Sauerstoff eine eigene Säure zu bilden, die in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzbar, und alsdann rothbraun und krystallinisch ist, mit Salzbasen theils farblose neutrale,

theils rothgelbe, saure Salze gibt, und vor'm Löthrohr sich mit den Flüssen gerade so wie Chrom verhält, aber mit dem charakteristischen Unterschied, daß die grüne Farbe im Boraxglas durch Oxydationsfeuer so fortgeblasen werden kann, daß eine nur gelbliche oder selbst fast farblose Perle bleibt.

Professor Sefström überliefs mir eine nicht unbedeutende Menge Vanadinsäure und ihrer Blei- und Barytverbindungen, die von ihm aus der Frischschlacke vom Eisenwerk zu Eckersholm, im Gouvernement Jönköping, erhalten worden waren; mit dem Vorschlag, die Eigenschaften des Vanadins näher bestimmen, und sie mit denen der anderen, ähnlichen Metalle vergleichen zu wollen, da ihm selbst, als Director und Hauptlehrer an der Bergschule zu Fahlun, seine Geschäfte hierzu nicht die hinreichende Zeit und Stimmung gestatteten. Den Anfang dieser Untersuchung hatte ich das Vergnügen in Gesellschaft des Hrn. Sefström zu machen, der indessen bald wieder von seinen Berufsgeschäften nach Fahlun zurückgerufen wurde. Als Resultat dieser Untersuchung werde ich in der Kürze Folgendes hier anführen:

Das Vanadin steht in Hinsicht seiner Eigenschaften zwischen Chrom und Molybdän. Es gehört, wie diese, zu den Metallen, die sich im Kohlentiegel nur so weit reduciren lassen, als das Oxyd in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war. Mitten in der Masse wird es nur bis zu seiner ersten Oxydationsstufe reducirt. Dabei schmilzt es nicht in einer Hitze, die durch das einstündige Gebläsefeuer in dem von Sefström construirten achtfachen Gebläseofen hervorgebracht wird, sondern sintert bloß zusammen. Dagegen ist es, wie das Titan, sehr leicht reducirbar, wenn man Vanadinchlorid mit

trocknem Ammoniakgas sättigt und erhitzt, besonders wenn man dabei Ammoniakgas über das Salz leitet, auf die Art, wie ich nachher anführen werde, daß es Liebig für das Titan angegeben hat. Es ist hierzu keine Glühhitze erforderlich, und das Metall bleibt glänzend, fast silberweiß zurück, aber spröde, so daß es zu Pulver gerieben wird, wenn man es poliren will. Es ist luftbeständig, und bekommt nur nach einiger Zeit einen Stich in's Röthliche und matten Glanz. Man erhält es auch ziemlich leicht reducirt, wenn man gleich große Stücke Vanadinsäure und Kalium in einen Platintiegel legt, den Deckel darauf befestigt und erhitzt. Die Detonation dabei ist äußerst heftig, aber die Reduction vollständig, was mit den niedrigeren, nicht schmelzbaren Oxydationsstufen nicht der Fall ist. Das Vanadin erhält man auf diese Weise in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches man durch Waschen mit Wasser von Kalium, Kali und vanadinsaurem Kali reinigt. Es besteht aus schwach metallglänzenden Flittern, wird durch Druck grau metallglänzend, leitet die Electricität und ist gegen Zink electronegativ, verbrennt beim Erhitzen bloß verglimmend ohne Flamme zu Oxyd, vereinigt sich aber weder mit Schwefel noch Phosphor, wenn man es in deren Gas bis zum Glühen erhitzt. Es wird nur von Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst, und oxydirt sich nicht beim Kochen oder Schmelzen mit Kalihydrat. Von Zink wird das Vanadin nicht reducirt, weder aus alkalischen noch sauren Auflösungsmitteln. Sein Atomgewicht ist 855,84. Sein Symbol kann V werden.

Das Vanadin hat 3 Oxyde; das *erste* ist ein Suboxyd  $= V$ , und wird erhalten, wenn man eines der höheren in Wasserstoffgas glüht, oder wenn man bei Glühhitze die Vanadinsäure auf Kohle schmilzt.

Auf die letztere Weise entstanden, ist es dunkelgrau, metallglänzend; in zusammenhängender Masse, so wie man es durch Reduction größerer Stücke Vanadinsäure in Wasserstoffgas erhält, ist es schwarz, glänzend und ein so guter Leiter für Electricität, wie ein reducirtes Metall. Gegen Zink ist es weit electronegativer als Kupfer oder Platin. Auf nassem Wege verbindet es sich nicht mit Säuren zu Salzen, und wird nur von Salpetersäure und Königswasser aufgelöst; aber auf Kosten der Luft oxydirt es sich leicht, und färbt Wasser, wenn man es damit übergießt, nach einiger Zeit zuerst purpurfarben und dann grün.

Das *zweite Oxyd* ist Salzbasis, und seine Zusammensetzung wird durch V ausgedrückt. In trockener Form ist es schwarz, nicht schmelzbar, und in der Luft leicht oxydirbar, sowohl wenn man es glüht, als auch wenn man es feucht darin liegen läßt. Es hat ein grauweißes Hydrat, welches durch Alkali aus den blauen Vanadinoxid-Salzen gefällt wird, und sich äußerst schnell in der Luft oxydirt. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Seine Salze mit den Säuren, so wie auch die entsprechenden Verbindungen mit Salzbildern sind im wasserfreien Zustand mehrentheils dunkelbraun, und im wasserhaltigen eben so schön und rein blau, wie schwefelsaures Kupferoxyd, bekommen aber durch höhere Oxydation einen Stich in's Grüne oder Grün gelbe. Im Allgemeinen sind sie schwierig krystallisiert zu erhalten. Das schwefelsaure schießt aus einer syrupdicken Lösung in dunkelblauen rhomboëdrischen Krystallen schwierig an. Ihr Geschmack ist dem der Eisenoxydulsalze sehr ähnlich, süßlich und zusammenziehend. Die Verbindungen des Oxyds mit Salzbasen sind, auch im wasserhaltigen Zustand,

en; die mit den Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber, wie manche schwächere metallsaure, von überschüssig zugesetztem Alkali gefällt. Den übrigen Basen bilden sie braune Niederschläge, die sich mit der größten Schnelligkeit in Luft zu vanadinsauren oxydiren.

Die *dritte Oxydationsstufe* ist die Vanadinsäure, V. In Pulverform ist sie gelb, gerade wie Rost, welcher durch Rosten von Eisen unter Wasser entsteht. Sie ist ohne Geschmack, röthet stark ein feuchtes Lackmuspapier. Bei anfangendem Glühen schmilzt sie leicht und krystallisirt beim Erkalten, so daß die langsam erstarrte Masse, bei dieser Krystallisation so viel Wärme freisetzt, daß sie dabei von Neuem wieder aufsteigt, eigentlich nur aus einer Zusammenhäufung von Krystallen durch einander verwebt liegenden Krystallen besteht. Sie verpufft nicht mit brennbaren Körpern, wird aber dadurch zu Suboxyd reducirt. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; sie schlämmt sich so wie Thon auf, und setzt sich erst nach mehreren Tagen wieder ab. Die klare Lösung ist blaßgelb, und enthält kein  $\frac{1}{1000}$  ihres Gewichts Vanadinsäure. Sie kann aber viel mehr enthalten, wenn sich die Säure darin bis zu einem gewissen Grade reducirt hat; denn sie enthält dann ein saures Salz von vanadinsäurem Vanadinoxid, welches in Wasser viel leichtlöslicher ist und beim Abdampfen als eine gelbliche krystallinische Masse zurückbleibt, während dagegen die reine Säure einen braunen, nicht krystallinischen Ueberzug hinterläßt. Auch Alkohol löst ein wenig davon auf und färbt sich gelb. Mit den Säuren gibt sie, gleich der Phosphorsäure, salzartige Verbindungen; sie sind besonders charakteristisch als Doppelsalze mit stür-



keren Basen. Diese Salze sind mehr oder weniger schön citrongelb, in Wasser löslich, woraus sie beim Abdampfen mehrentheils in gelben Körnern anschiefsen, und schmecken zusammenziehend, nicht unähnlich den Eisenoxydsalzen. Eine sehr merkwürdige, zu dieser Klasse von Salzen gehörende Verbindung, die aus phosphorsaurer Vanadinsäure und phosphorsaurer Kieselerde mit Krystallwasser besteht, erhält man unter den Arbeiten zur Reinigung der Vanadinsäure, in citrongelben Krystallschuppen, die durch ihren grossen Glanz die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Sie bestehen aus 1 At. Phosphorsäure, 1 At. Vanadinsäure, 1 At. Kieselerde und 3 At. Wasser. Dieses Salz kann auch aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden. Im Allgemeinen verbindet sich die Vanadinsäure begierig mit der Kieselerde, welche sich, wenn man sie aus ihrer Verbindung mit ersterer abscheidet, in demselben gallertartigen und während des Auswaschens auflöslichen Zustand befindet, wie wenn sie durch Wasser aus Fluorkiesel abgeschieden wird. Ehe ich mittelst Flusssäure die Kieselerde aus der Vanadinsäure auszutreiben gelernt hatte, begegnete es mir sehr oft, daß meine, zur Krystallisation hingestellten vanadinsaurer Salze allmählig gelatinirten. Die Vanadinsäure besteht in 100 Theilen aus 74,06 Vanadin und 25,93 Sauerstoff.

Mit den Salzbasen bildet die Vanadinsäure eigenthümliche Salze in mehreren Sättigungsgraden. In den neutralen ist der Sauerstoff der Basis  $\frac{1}{3}$  von dem der Säure, und in den leichtlöslichen sauren  $\frac{1}{6}$ . Diese Salze besitzen keinen von der Säure abhängigen, charakteristischen Geschmack. Ihre Farbe ist theils gelb, theils rothgelb, und zuweilen sind sie ganz farblos. Die Färbung dieser Salze bietet meh-

rere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten dar. Die neutralen Salze mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis sind farblos; die zweifach vanadinsauren Salze von denselben Radicalen sind schön rothgelb. Hierbei ist es jedoch nicht bloß der Sättigungsgrad, welcher die Farbe bestimmt; denn wird ein in Wasser aufgelöstes saures Salz mit kaustischem Kali oder Ammoniak vermischt und umgerührt, so bleibt es gelb. Mit Kali entfärbt es sich nach einiger Zeit, aber nicht mit Ammoniak; erhitzt man es aber bis fast zum Kochen, so wird es bei einer gewissen Temperatur auf einmal farblos. Vermischt man eine Auflösung von Chlorbaryum mit einer Auflösung von neutralem vanadinsauren Ammoniak, so wird das Gemische augenblicklich gelb, es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, und auch die darüberstehende Flüssigkeit ist gelb. Erhitzt man das Gemische bis fast zum Kochen, so wird es auf einmal farblos. Auch geschieht es langsam von selbst, wenn man es 24 Stunden lang stehen läßt. Diese Umstände scheinen also auf isomerischen Verbindungen zu beruhen, von denen die einen gefärbt, die anderen farblos sind. Die neutralen Salze mit Alkali zur Basis sind vorzugsweise in dem ungefärbten, die sauren dagegen in dem gefärbten Verhältniß, und letzteren fehlt vielleicht auch das Vermögen in das andere überzugehen. Die Salze von schwächeren Basen, z. B. von Thonerde, Beryllerde und Yttererde, sind sowohl im neutralen als zweifach vanadinsauren Zustand gelb, und sind nicht farblos zu erhalten. Die vanadinsauren Salze mit alkalischer Basis sind alle in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind schwerlöslich, die sauren dagegen löslich und krystallisirbar. Jedoch ist das neutrale Talkerdesalz löslicher

als das saure. — Mit mehreren Metalloxyden gibt die Vanadinsäure lösliche Salze, z. B. mit Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Thorerde. Wie Molybdänsäure, Wolframsäure u. a. hat sie die Eigenschaft, sich mit ihrem eigenen Oxyd zu verbinden, und zwar in mehreren Verhältnissen, welche Verbindungen alle in Wasser löslich sind. Die den basischen Salzen entsprechende ist mit Purpurfarbe, die neutrale,  $\text{V}\text{V}^2$ , mit schön dunkelgrüner, die saure  $\text{V}\text{V}^4$  ebenfalls mit einer grünen Farbe in Wasser löslich; ein noch größerer Säure-Ueberschuss gibt orangegelbe und hellgelbe krystallinische Verbindungen. In der Luft oxydiren sie sich alle nach und nach zu Vanadinsäure. — Eine weitere Anführung der Salze, welche das Vanadin als Säure oder Basis bildet, halte ich in diesem Bericht für überflüssig; ich will darum nur noch hinzufügen, dass es mit den Salzbildern flüssige, der Säure entsprechende, flüchtige, schwach gelbliche Verbindungen bildet, und dass die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen der Art bis jetzt nur auf nassem Wege zu erhalten waren, und, wie die Oxydsalze, mit Wasser blau, und nach dem Eintrocknen braun sind.

Wird Vanadinoxid in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entsteht Schwefelvanadin  $= \text{V}$ , und zwar um so leichter, je höher die Temperatur ist; in diesem Zustand ist es schwarz, in Säuren und Alkalien unlöslich, und beschlägt, wenn es auf Platinblech geröstet wird, dasselbe mit einem schönen, theilweise blauen und purpurfarbenen Anflug. Wird ein Vanadinoxidsalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird kein Schwefelvanadin gefällt; vermischt man es aber mit überschüssigem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium, so erhält man eine Auflösung von Purpurfarbe, vollkommen so schön und reich, wie

die von mangansaurem Kali. Säuren fallen aus dieser Auflösung Schwefelvanadin mit schwarzer Farbe, welches, nachdem es einmal abgeschieden ist, von der Säure nicht aufgelöst oder zersetzt wird, wiewohl die saure Flüssigkeit einen Stich in's Blaue zu behalten pflegt. Dagegen wird es, von wasserstoffschwefligen und von freien Schwefelalkalien mit schöner Purpurfarbe aufgelöst. Alkohol schlägt die Verbindung mit dunkelbrauner Farbe nieder. Sie ist ein Schwefelsalz, ein vanadinschwefliges, worin das Schwefelvanadin die Säure ist.

Wenn man eine Auflösung von Vanadinsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der aber nur ein Gemenge von Vanadinoxid mit Schwefel ist, woraus Säuren ohne alle Gasentwicklung das Oxyd mit Zurücklassung des Schwefels auflösen. Löst man dagegen die Säure in wasserstoffschwefligem Alkali auf, und zersetzt sie nun durch Säuren, so fällt ein der Vanadinsäure proportionales Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. Dasselbe verändert sich nicht beim Trocknen und verbindet sich mit Schwefelalkalien zu eigenen Schwefelsalzen, deren Auflösung in Wasser eine schön bierrothe Farbe hat. Alkohol schlägt daraus schön dunkelrothe Verbindungen nieder.

Noch vor Beendigung dieser Versuche war schon ein anderer Fundort vom Vanadin bekannt geworden. Während dieser Arbeit nämlich theilte ich dem Prof. Wöhler in Berlin Sefström's Entdeckung und einen Theil der bis dahin ausgemittelten Eigenschaften des neuen Metalles brieflich mit. Wöhler schickte mir hierauf eine kleine Probe von einer mineralischen Substanz, die er aus dem für chromsaures Blei ausgegebenen Mineral von Zi-

mapan in Mexico ausgezogen, und von der er gefunden habe, daß sie keinesweges Chrom sei; die kleine Menge, die ihm davon zu Gebot gestanden, und sonstige verbindende Umstände hätten es ihm unmöglich gemacht zu bestimmen, in wiefern sie mit einem anderen bekannten Körper übereinstimmte; am meisten komme sie mit dem überein, was ich ihm über das Vanadin mitgetheilt habe. Diese Probe war in der That Vanadinoxid, und da ich in meiner Sammlung das erwähnte Mineral besaß, so überzeugte ich mich bald, daß es basisches vanadinsaureres Blei war. Taberg in Schweden und Zimapan in Mexico sind also die bis jetzt bekannten Orte, wo Vanadin vorkommt, wiewohl man bis jetzt noch nicht weiß, in welcher Form und welchen Verbindungen es sich an ersterem Orte findet.

*Antimon.*  
Dessen Krystallform.

Marx \*) hat die Krystallform des Antimons untersucht; nach ihm ist sie ein Rhomboëder, dessen Winkel denen des Würfels so nahe kommen, daß man bei flüchtiger Betrachtung der fast microscopischen Krystalle, wie sie gewöhnlich auf dem geschmolzenen Metall erhalten werden können, sie für Würfel halten könnte. Allein sowohl aus den Durchgängen, die man aus größeren Antimonstücken schlagen kann, als auch aus den unvollkommenen und mit microscopischen Krystallen bedeckten, oft doppelt dreiseitigen Pyramiden, wie sie in der inneren Höhlung eines Antimonstücks hervorstecken, wenn man nach Erstarrung der äusseren Masse die noch flüssige innere ausgegossen hat, sieht man deutlich, daß die Krystalle zu dem rhomboëdrischen System gehören, und folglich von dem allgemeineren Verhältniß der meisten anderen Metalle abwei-

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 211.

chen, deren Krystalle zu dem regulären System gehören.

In neuerer Zeit ist man auf den Arsenikgehalt des Schwefelantimons sehr aufmerksam geworden, besonders nachdem Serullas nachgewiesen hatte, daß diese Verunreinigung in bemerklicher Menge in die medicinischen Antimonpräparate mit übergehe. Derselbe fand, daß ein solches Antimon, wenn es mit Kalium reducirt oder damit zusammengeschmolzen worden sei, in Wasser ein Wasserstoffgas entwickle, welches unverkennbar nach Arsenikwasserstoff rieche. Elsner \*) hat die meisten pharmaceutischen Antimonpräparate einer Prüfung unterworfen, und dabei gefunden, daß selbst solche, die man nach der von Serullas gegebenen Probe arsenikfrei findet, vor'm Löthrohr im Reductionsfeuer, mit oder ohne kohlensaures Natron, sehr deutlichen Arsenikgeruch geben. Daß ein Arsenikgehalt in einem Arzneimittel, welches innerlich gegeben wird, sehr bedenklich sein müsse, ist ganz klar, wiewohl von der anderen Seite auch eingeworfen werden könnte, daß wohl wenig davon zu fürchten sein möchte, da es sich nach einem so langen und allgemeinen Gebrauch dieser Mittel nicht durch irgend eine schädliche Wirkung verrathen habe, sondern nur in Folge der durch die Fortschritte der Wissenschaft vermehrten und erleichterten Entdeckungsmittel entdeckt worden sei. Indessen hat der Tartarus antimonialis schon zuweilen bedenkliche Zufälle verursacht, und es entsteht dabei immer die Frage, ob sie nicht einem Arsenikgehalt zuzuschreiben seien. Serullas glaubte dieses Präparat frei davon. Elsner zeigt, daß dem nicht so ist, und ich selbst habe

Arsenikgehalt im Antimon.

\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 326.

mehrere Male gefunden, daß das vor'm LÖthrohr aus diesem Präparat reducirte Antimon bei starken Blasen deutlich nach Arsenik roch. Wahrscheinlich glaubte man, das Arsenik werde, da es kein basisches Oxyd bildet, nicht in den Tartarus antimonialis eingehen; allein die Existenz dieses Präparats gründet sich nicht auf das Hinzukommen einer Basis, sondern einer schwachen Säure, daher bilden alle schwächeren Metallsäuren, Borsäure, Galläpfelsäure, Gerbstoff u. a., analoge Verbindungen, und das Antimonoxyd wird daraus nicht von Alkalien, sondern von Säuren niedergeschlagen. Zur Bereitung von Tartarus antimonialis und Kermes, überhaupt der innerlich angewandten Präparate, ein arsenikfreies Antimon zu bekommen, ist demnach eine große Sicherheit. Eine solche Methode ist von Duflos \*) angegeben worden, welcher die Wegtreibung des Arsens als Fluorarsenik zu Grunde liegt. Folgendes ist die Vorschrift dazu: 8 Th. Regulus antimonii, so wie er im Handel vorkommt \*\*), werden zu Pulver gerieben und in der Wärme in einer Porzellanschale mit 12 Th. conc. Schwefelsäure unter beständigem Umrühren behandelt, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt; darauf setzt man, unter großer Vorsicht, in kleinen Antheilen Wasser hinzu, bis das Ganze in eine grau-

---

\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 56.

\*\*) Will man sich seinen Regulus selbst bereiten, so gibt dafür Duflos folgende Methode als die vortheilhafteste von allen an: Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Schwefelantimon, 1 Th. trockenem kohlensauren Natron und 0,125 Th. Kohlenpulver in einem geräumigen Tiegel, bis die Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt, worauf man sie ausgießt. Man erhält so 0,71 Metall. Die Schlacke ist Schwefelnatrium.

weisse, aufgequollene Masse verwandelt ist, welche in eine Schaale von Platin oder in Ermangelung einer solchen, in eine Schaale von Regulus Antimonii gebracht wird, die man sich für beständig zu diesem Endzweck giessen läßt. Die Masse wird nun, je nach dem vermutheten Arsenikgehalt, mit 3 bis 6 Th. Schwefelsäure und 1 bis 2 Th. Flußspath vermischt, und mit einem Spätel von Platin oder Antimon wohl umgerührt, so lange sich noch der Geruch nach Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Die letztere Säure verwandelt hierbei die arsenige Säure in Fluorarsenik, welches flüchtig ist und in Dampfgestalt entweicht. Nach Beendigung dieser Arbeit wird die Masse mit Wasser angerührt, und nach dem Auswaschen der Säure getrocknet. Duflos betrachtet sie als überbasisches schwefelsaures Antimonoxyd. Braucht man reducirtes Antimon, so mengt man sie mit ihrem halben Gewicht Weinstein und schmilzt bei gelinder Wärme in einem bedeckten Tiegel. — Ich halte es für sehr wichtig, daß mit allem Antimon, welches zur Bereitung von Tartarus antimonalis gebraucht wird, eine solche Reinigung vorgenommen werde. Vielleicht könnte die Operation auf folgende Weise vereinfacht werden: Man bereitet Antimonoxyd nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe, indem man vollständig geröstetes Schwefelantimon mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Schwefelantimon mengt und schmilzt. Das Oxyd wird auf einem Reibstein mit Wasser und  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Flußspath fein gerieben, getrocknet und im Platintiegel mit so viel Schwefelsäure vermischt, daß die Masse einen dünnen Brei bildet; darauf wird der Tiegel gelinde erbitzt, bis alle Flußsäure verdampft ist, indem man dabei den Tiegel nothwendig so stellen muß, daß die Dämpfe vollstän-



dig aus dem Laboratorium abgeleitet werden. Da diese Masse kein anderes Wasser als das der Schwefelsäure enthält, so hat man auch keine Zersetzung von Fluorarsenik zu befürchten. Vermittelst eines Platintiegels von gewöhnlicher Grösse läßt sich auf diese Weise das Material zu großen Quantitäten Tartarus antimonialis bereiten, und braucht man noch grössere Massen, so vertheilt man sie in einzelne Portionen, so viel als jedesmal der Tiegel auf einmal faßt.

Tellur  
bildet mit  
Wasser-  
stoff keine  
starre Ver-  
bindung.

Zu den Versuchen, durch welche Magnus nachgewiesen hat, daß es keine starre Verbindung zwischen Tellur und Wasserstoff gibt (Jahresb. 1829, pag. 119.), verdient noch folgender hinzugefügt zu werden \*). Da es sich gezeigt hatte, daß sowohl Arsenik als Phosphor die Eigenschaft haben, mit Wasserstoff eine solche starre Verbindung zu bilden, wenn man Arsenikkalium und Phosphorkalium in Wasser auflöst, so machte Magnus Tellurkalium und löste es in Wasser auf; allein hierdurch entstand Nichts, was den Wasserstoffverbindungen des Arseniks und Phosphors entsprach, wodurch sich das Verwandtschafts-Verhältniß des Tellurs zum Schwefel und Selen noch ferner bestätigt, indem auch diese keine ähnliche Verbindung bilden.

Titan,  
dessen Re-  
duction.

Rose fand, daß beim Erhitzen von Chlortitan-Ammoniak ein Theil sublimirt, ein anderer aber reducirt wird, und das Metall mit seiner eigenthümlichen Farbe und glänzend zurückläßt; dieser reducirte Theil macht aber nur eine kleine Menge des im Salz enthaltenen Metalls aus (Jahresb. 1831, p. 153.). Liebig \*\*) hat diese Reductionsmethode so verbessert,

\*) Poggendorff's Annal. XVII. 525.

\*\*) Privatim mitgetheilt.

sert, daß man dadurch den ganzen Titangehalt reducirt bekommt. Chlortitan wird in eine, an einer Röhre ausgeblasene Glaskugel gebracht, und dann bis zur Sättigung Ammoniakgas hindurchgeleitet. Als- dann wird die Röhre, nahe an der Kugel, über einer Argand'schen Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt, und, indem man zugleich mit einer anderen Lampe die Kugel erhitzt, fortwährend Ammoniakgas hindurchgeleitet. Indem hierbei die verflüchtigte Portion Salz nebst dem überschüssigen Ammoniak durch die erhitzte Stelle der Röhre getrieben wird, wird sie daselbst reducirt und setzt alles Titan ab, so daß der auf der anderen Seite condensirte Salmiak ganz titanfrei ist. — Diese Methode ist es, deren ich mich zur Reduction des Vanadiums bediente, p. 101.

Dumas \*) hat eine Untersuchung über das Knallgold angestellt. Unsere Kenntniß von der Natur dieses Präparats ist bis jetzt noch nicht so bestimmt, daß nicht eine erneuerte Untersuchung desselben zu sicherern Resultaten führen könnte. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung scheint aus der zweifachen Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers, wie sie aus Serullas's Versuchen (Jahresb. 1831, p. 113.) hervorgegangen war, genommen zu sein. — Die Meinungen über die Zusammensetzung des Knallgoldes können, nach Dumas, dreierlei sein. Nach der ersten, längst angenommenen, wird das Knallgold als eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak und Wasser betrachtet; nach der zweiten besteht es aus einer Verbindung von Stickstoff-Gold und Wasser, und nach der dritten, welche Dumas eigenthümlich ist, ist es eine

Gold.  
Knallgold.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 167.

Verbindung von Goldstickstoff mit Ammoniak und Wasser, analog zu betrachten der von Gay-Lussac und Thénard entdeckten Verbindung von Kalium, Stickstoff und Wasserstoff, in der, nach seiner Ansicht, Stickstoffkalium wahrscheinlich die Rolle einer Säure in Beziehung auf den Stickstoff-Wasserstoff spiele; (dieses Verhältniss scheint jedoch, durch Schreib- oder Druckfehler, umgekehrt worden zu sein). Um zu entscheiden, welche von diesen Vermuthungen dem wahren Verhältniss am nächsten komme, war eine Analyse nothwendig, die er nach der Methode anstellte, wie man organische Körper durch Glühen mit einem Metalloxyd analysirt; nur wählte er hierzu Bleioxyd, statt Kupferoxyd, weil er glaubte, dass Despretz's Versuche über das Verhalten des im Ammoniakgas erhitzten Kupfers, zu vermuthen berechtigten, es könne Stickstoff-Kupfer entstehen. Auf diese Weise wurde der Stickstoffgehalt des Knallgoldes und das erhaltene Wasser bestimmt, der Goldgehalt aber durch Schmelzen mit Schwefel. Zuerst untersuchte er das aus Chlorgold-Lösung durch Ammoniak gefällte Knallgold, welches Chlor enthält, und fand es folgendermaassen zusammengesetzt:

Gold . . . . .	73,00
Stickstoff . . . . .	5,00
Ammoniak . . . . .	6,00
Chlor . . . . .	4,50
Wasser . . . . .	11,50

Hieraus berechnet Dumas die Zusammensetzung zu folgender Formel, die ich mit seinen eigenen Zahlen wiedergebe:

$(\text{Au}^4 \text{N}^4 + \text{N}^4 \text{H}^{12}) + (\text{Au}^2 \text{Cl}^2 + \text{N}^4 \text{H}^{12}) + 9\text{H}$ ,  
was in Allem 6 At. Gold, 2 At. Chlor, 9 At. Sauerstoff, 12 At. Stickstoff und 42 Atome Wasserstoff

ausmacht, und so nahe mit dem gefundenen Resultat übereinstimmt, daß die Abweichungen wohl als Beobachtungsfehler zu betrachten sind, den Wassergehalt ausgenommen, der bei der Analyse, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt und Wasser wurde, bis zu 0,26 vom Gewicht des Knallgoldes ging, statt bis zu 0,22. — In einer Untersuchung von so schwieriger Beschaffenheit, wie diese, nicht zu vollkommen genauen Resultaten zu gelangen, ist verzeihlich; jedem, der es versuchen würde, möchte es wohl nicht besser gehen. Wäre diese Analyse richtig, so könnte nicht geleugnet werden, daß in Dumas's theoretischer Ansicht eine Wahrscheinlichkeit läge; allein es ist leicht nachzuweisen, daß die durch verschiedene analytische Versuche zusammengebrachten Resultate nicht richtig mit einander übereinstimmen. Was zuerst im Allgemeinen die Beschaffenheit des analysirten Präparats betrifft, so ist es bekannt, und von Dumas selbst angegeben, daß das chlorhaltige Knallgold beim Auswaschen zuerst viel, und dann immer weniger Chlorgold, und vielleicht auch Salmiak, verliert, bis es zuletzt fast chlorfrei geworden ist. Dumas giebt an, daß er es zur Analyse genommen habe, nachdem das ablaufende Waschwasser *kaum mehr das salpetersaure Silber gefällt hätte*. Daraus ist es klar, daß, was er analysirte, keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemenge von Knallgold mit den basischen Ammoniakverbindung war, die das Ammoniak im ersten Augenblick niederschlägt und die durch fortfahren des Auswaschen unaufhörlich zersetzt wird. Bestimmte Verhältnisse hierbei zu suchen, ist also ganz zwecklos. Allein außerdem läßt es sich leicht beweisen, daß das Resultat der Analyse nicht richtig sein kann, weil bei der Bildung von Knallgold aus

in Wasser aufgelöstem Goldchlorid und Ammoniak weder Sauerstoffgas noch Stickgas entwickelt wird, sondern zwischen den wirkenden Stoffen die Bestandtheile sich gerade austauschen, der Niederschlag mag nun zusammengesetzt sein wie er will. Bei einer näheren Beleuchtung der obigen Formel findet man, daß wenn man den Wasserstoff mit Stickstoff und Sauerstoff zu Ammoniak und Wasser zusammenpaart, zur Verbindung mit dem Gold 4 Atome Chlor fehlen; man hat nämlich 12 At. Ammoniak ( $12\text{N} + 36\text{H}$ ), 3 At. Wasser ( $3\text{O} + 6\text{H}$ ) und 6 At. Gold, 6 At. Sauerstoff und 2 At. Chlor. Da das Goldoxyd aus 2 At. Gold und 3 At. Sauerstoff besteht, so entsprechen 6 At. Sauerstoff 4 At. Gold. Es bleiben nun 2 At. Gold und 2 At. Chlor, die gerade 2 At. Goldchlorür geben würden; da bei dem Versuche das Chlorid ( $=\text{AuCl}^3$ ) angewendet wird, so ist es klar, daß 4 Atome Chlor fehlen, die, ohne sich mit Sauerstoff auszutauschen, nicht anders wegkommen konnten, als daß Ammoniak zersetzt und Stickgas entwickelt wurde, wovon man aber bei der Bereitung des Knallgoldes keine Spur bemerkt. Es läßt sich daher mit völliger Gewißheit sagen, daß die von Dumas aufgestellte Formel nicht den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Art von Knallgold gibt.

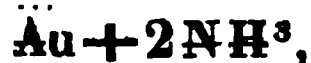
Dumas untersuchte darauf die Zusammensetzung des reinen Knallgoldes, wie er es durch Digestion von reinem Goldoxyd mit Ammoniak erhielt. Es bestand nach ihm aus:

	Versuch	berechnet	Atome
Gold	76,1	77,6	2
Stickstoff	9,0	11,0	4
Wasserstoff	14,9	2,3	12
Sauerstoff		9,1	3

Die Rechnung gründet sich auf folgende Formel:



nach der das reine Knallgold ein Salz aus 2 Atomen Ammoniak, 2 At. Stickstoffgold, hier als Säure betrachtet, und 3 At. Wasser wäre. Will man, diese Formel anders umschreiben, so bekommt man z. B.



oder 1 At. Goldoxyd und 2 At. Ammoniak, worin ebenfalls 2 At. Gold, 3 At. Sauerstoff, 4 At. Stickstoff und 12 At. Wasserstoff enthalten sind. Allein hier weicht das Resultat der Analyse so bedeutend von dem der Rechnung ab, wie z. B. mit  $1\frac{1}{2}$  p. C. Gold, 2 p. C. Stickstoff und  $3\frac{1}{2}$  p. C. im Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt, daß diese großen Abweichungen bestimmt beweisen, daß die Formel falsch ist, wenn die Analyse einiges Vertrauen verdient, oder umgekehrt; und nach dieser Darstellung wissen wir also über die Natur des Knallgoldes nicht mehr, als wir schon darüber gewußt haben. — So viel möchte indessen bemerkt werden können; daß der Schluß, weil es eine Verbindung zwischen Kalium und Stickstoff gibt, von der bei keinem anderen Metall eine analoge aufzuweisen ist, so gibt es auch eine Verbindung zwischen Gold und Stickstoff, bis jetzt noch nicht wahrscheinlicher ist, als der, daß, weil sich das Goldoxyd mit Kali, Natron, Baryt etc. verbindet, so verbindet es sich auch mit Ammoniak.

Noch eine andere Gold-Verbindung, die allen Goldpurpur. unseren Bemühungen, mit Sicherheit die Natur ihrer Zusammensetzung zu erforschen, getrotzt hat, ist der Purpur des Cassius. Er ist nun der Gegenstand einer Untersuchung von Buisson \*) gewesen, sowohl in Betreff seiner Bereitung, als in Betreff seiner Zusammensetzungsweise. Die Vorschrift für

\*) Journal de Pharmacie, XVI. 629.

seine Bereitung ist nach ihm folgende: 7 Th. Gold werden in Königswasser aufgelöst, und die überschüssige Säure so weit wie möglich abgedampft: 2 Th. Zinn werden in neutrales Chloridsalz verwandelt und 1 Th. Zinn in Salzsäure aufgelöst, und dadurch neutrales Chlorür erhalten. Das Goldsalz wird in 2 Quart reinem Wasser aufgelöst, mit dem Zinnchlorid wohl vermischt, und alsdann die Auflösung des Chlorürs allmählig in kleinen Antheilen und unter fleißigem Umrühren zugesetzt. Nach Buisson's Behauptung bekommt man niemals einen schönen Purpur, wenn nicht in der Auflösung viel Zinnchlorid enthalten ist. Nach seiner Analyse besteht der Goldpurpur aus Gold 28,5, Zinnoxid 65,9, Chlor 5,2 (Verlust 0,4). Wiewohl diese Analyse in Betreff des Gold- und Zinnoxidgehalts nahe mit der meinen übereinstimmt \*), so ist sie doch bestimmt darin fehlerhaft, daß sie keinen Wassergehalt angibt, und statt dessen Chlor als wesentlichen Bestandtheil aufnimmt. Außerdem liegt darin eine Unrichtigkeit, daß das Zinn im Maximum der Oxydation angegeben ist, da das Chlor mit Zinn, und nicht mit Zinnoxid verbunden sein muß. Die Gegenwart des Wassers ist für die Farbe der Verbindung so wesentlich, daß sie nach Austreibung desselben ziegelroth wird, wie ein fein vertheiltes Gemenge von Gold mit einem weissen Pulver. Bei meiner Analyse wurde der Wassergehalt durch Glühen in einer Retorte bestimmt, und es mußte dabei Salzsäure oder Zinnchlorid erhalten werden, wenn letzteres in der Verbindung enthalten gewesen wäre. Buisson hält die Verbindung für weiter nichts als für ein mechani-

---

\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1813. p. 191. Die Analyse gab Gold 28, Zinnoxid 64, Wasser 7,6, Verlust 0,4.

sches Gemenge von Zinnoxid mit äußerst fein vertheiltem Gold, welches in diesem Zustande der äußersten Vertheilung die rothe Farbe hervorbringe. Unstreitig werden Viele diese Ansicht theilen. Robiquet suchte zu zeigen, daß sie noch nicht als entschieden richtig zu betrachten sei \*), weil die rothe Farbe, die Chlorid organischen Stoffen erteilt, ganz von derselben Art sei, wie im Goldpurpur, ohne daß doch in diesem Falle eine Spur von reducirtem Gold zu bemerken wäre. — In einem späteren Zusatz hat Buisson \*\*) Robiquet's Einwurf beantwortet, und dabei drei eigene Versuche angeführt, die beweisen sollen, daß das Gold im Purpur in metallischer Form enthalten sei. Der eine davon ist, daß Quecksilber bei  $+100^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  mit dem Purpur zusammengerieben, das Gold daraus aufnimmt und ihn entfärbt. Allein dies beweist nichts mehr, als daß das Gold, wenn es oxydirt vorhanden ist, bei dieser Temperatur vom Quecksilber reducirt wird, wie es auch mit bloßem Goldoxyd geschehen würde. Der zweite ist, daß Goldchlorid, auf Oxalsäure getropft, purpurfarben wurde, man wisse aber, daß die Säure die Eigenschaft hat, das Gold zu reduciren. Dieser Versuch wäre besonders entscheidend, da sich dabei das Gold nicht anders als in Metallform absetzen könnte. Inzwischen habe ich ihn ohne Erfolg wiederholt, sowohl mit saurem, als mit neutralem Goldchlorid und Chlorgoldkalium; es zeigte sich keine Purpurfarbe, die Masse mochte, vor dem Hinzukommen von Flüssigkeit, noch so gut zusammengerieben und die Oxalsäure in noch so großem Ueberschuß vorhanden sein. Der stärkste Ge-

\*) Journal de Pharm. XVI. 693.

\*\*) A. u. O. pag. 756.



genbeweis besteht, wie ich glaube, darin, daß der Goldpurpur mit Beibehaltung seiner Farbe in kaustischem Ammoniak löslich ist, und daß seine eigentliche Farbe mit der Austreibung des Wassers verschwindet, und dafür diejenige zum Vorschein kommt, welche dem fein vertheilten reducirten Gold eigenthümlich ist.

**Electroposi-  
tive Metalle.  
Phosphor-  
kalium.**

Der Ordnung wegen ist hier, in Betreff der Darstellung von Phosphorkalium, auf die von Magnus angegebene Methode zu verweisen, die in diesem Bericht schon pag. 52. beim Phosphorwasserstoff angeführt wurde.

**Technische  
Gewinnung  
von Kali aus  
Feldspath.**

Fuchs \*) hat eine Methode angegeben, aus Feldspath und Glimmer fabrikmässig Pottasche zu bereiten. Die Mineralien werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt; die so erhaltene Fritte wird eine Zeit lang der Einwirkung der Luft und ihrer Feuchtigkeit ausgesetzt, und alsdann ausgelaugt. Das Kali wird vom Wasser aufgelöst, und es bleibt ein Doppelsilicat von Kalkerde und Thonerde zurück. Auf diese Weise soll Feldspath ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Pottasche liefern.

**Baryum-  
superoxyd.**

In seiner vortrefflichen Arbeit über die Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre \*\*) gibt De Saussure folgende Bildungsweise von Baryumsuperoxyd an: wenn nämlich die Luft in den Ballons bei einer Temperatur von  $+20^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  während 14 Tagen täglich mit Barytwasser geschüttelt, und dieses bei einer Temperatur unter  $+10^{\circ}$  einige Tage lang stehen gelassen worden war, schossen daraus Krystalle von 3 bis 4 Millimeter Durch-

\*) Journal of the royal Institution, I. 184.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 23.

messer an, die Barymsuperoxydhydrat waren, welches sich durch Oxydation in der Luft gebildet hatte und nicht schon vorher in dem angewandten Barytwasser enthalten war. Man braucht nur, fügt er hinzu, einige Tropfen verdünntes Barytwasser in eine große Flasche fallen zu lassen, diese dann zu verkorken und 3 bis 4 Wochen lang bei einer Temperatur zwischen  $+5^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  stehen zu lassen, so bilden sich darin fast unlösliche Krystalle vom Hydrat des Superoxyds.

Andrews \*) gibt eine ganz einfache Methode an, die Gegenwart von Baryt- und Strontianerde in Kalkerde zu entdecken; sie gründet sich im Ganzen auf eine von Bucholz vorgeschlagene Methode. Man verwandelt die Kalkerde in kohlensaure, löst sie in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, und glüht in einem Tiegel, bis die Bestandtheile der Salpetersäure ausgetrieben sind, kocht alsdann den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Da Baryt- und Strontianerde in Wasser weit löslicher sind als Kalkerde, so werden sie hierbei vorzugsweise aufgelöst. Bei Vermischung der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz entsteht ein Niederschlag, wenn eine jener Erden vorhanden war; und kocht man schwefelsaure Strontianerde mit Wasser, so daß sich davon eine Auflösung bildet, und vermischt diese mit dem Kalkwasser, so trübt es sich, wenn es Baryterde enthielt, bleibt aber klar, wenn es Strontianerde war. Derselbe Vorschlag zur Anwendung des aufgelösten Strontiansalzes ist auch von Brandes gemacht worden \*\*).

Entdeckung  
von Baryt-  
und Stron-  
tianerde in  
Kalkerde.

Nach Göbel's Angabe \*\*\*) kann man stets mit Erglühen der

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VII. 404.

\*\*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 118.

\*\*\*) A. u. O. I. 488.

**Kalkerde** Sicherheit kaustischen Kalk beim Löschen zum Glü-  
**beim Löschen.** hen bringen, wenn man gehörig gebrannten Carari-  
 schen Marmor, zu etwa 2 Drachmen oder  $\frac{1}{2}$  Unze,  
 als gröbliches Pulver in eine Schaale legt und ver-  
 mittelst der Spritzflasche einen feinen Wasserstrahl  
 darauf spritzen läßt, so daß viele Körner auf ein-  
 mal davon getroffen werden. Die Masse geräth dann  
 in's Glühen, was 15 bis 25 Secunden anhält. Mir  
 hat dies nicht glücken wollen.

**Magnesium.** Im letzten Jahresb., p. 98., erwähnte ich, daß es  
 Bussy gelungen sei, durch Behandlung von Chlor-  
 magnesium mit Kalium das Metall der Talkerde dar-  
 zustellen, und daß dieses Metall weder das Wasser  
 zersetze, noch sich in der Luft oxydire. Liebig \*)  
 hat diese Angabe bestätigt und eine leichtere Dar-  
 stellungsweise für das Magnesium angegeben. Zur  
 Bereitung von wasserfreiem Chlormagnesium, ver-  
 mischt man die Auflösungen von gleichen Theilen  
 salzsaurer Talkerde und Salmiak mit einander und  
 dampft zur Trockne ab. Diese Masse wird in  
 kleinen Antheilen nach einander in einen glühen-  
 den Platintiegel geworfen. Nachdem dies gesche-  
 hen und die Masse, ohne Salmiak zu geben, ruhig  
 fließt, wird sie vom Feuer genommen. Sie ist durch-  
 scheinend, blättrig, krystallinisch, glimmerartig und ist  
 wasserfreies Chlormagnesium. Auf den Boden einer  
 geraden, an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis  
 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück  
 erbsengroße Kaliumkugeln und darüber Stücke von  
 Chlormagnesium. Diese werden zwischen glühenden  
 Kohlen erhitzt, so daß sie eben zu schmelzen an-  
 fangen, und in diesem Augenblick neigt man die  
 Röhre, so daß das darunter liegende geschmolzene

---

\*) Poggendorff's Annal., XIX. 139.

Kalium zwischen das Chlormagnesium fließt, wobei denn das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Wird nun diese Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so bekommt man eine Menge silberweißer, harter und glänzender Kügelchen von Magnesium, die sich hämmern und feilen lassen, und in kaltem und warmem Wasser unveränderlich sind. Mit Chlorkalium als Fluss bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sie sich bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwicklung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit vielem Glanz. Die innere Seite des Gefäßes überkleidet sich dabei mit Talkerde, und auf der Stelle, wo das Metall lag, entsteht ein schwarzer Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Erhitzt man, nach Despretz \*), Manganoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas bei der Temperatur, die eine gute Schmiedeesse gibt, so erhält man geschmolzenes Manganoxydul von sehr schöner grüner Farbe. — Zur Abscheidung von Blei- oder Manganoxyd bei analytischen Versuchen schlägt Becquerel \*\*) die Anwendung des positiven Pols der electrischen Säule vor; beide Oxyde setzen sich auf den positiven Leiter, der hier von Platin sein muß, als Superoxyde ab.

Mangan-  
oxydul.

Hünefeld \*\*\*) hat eine Methode angegeben, Mangansäure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 222.

\*\*) A. a. O. pag. 380.

\*\*\*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 184.

die Mangansäure in einem solchen Zustande darzustellen, daß sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne, in Wasser unlösliche Verbindung wird mit warmem Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Mangansäure, und die ganze Masse läßt sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als daß sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Mangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde entdecken. — Als trockne Mangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Mangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und in schwefelsaures Manganoxyd verwandelt. Wird Mangansäure sehr genau mit Kali gesättigt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Kali grün wird, aber ohne Gas-Entwicklung.

Mitscherlich hat mir privatim die von ihm

gemachte Entdeckung mitgetheilt, daß die gewöhnlichen rothen Verbindungen von Mangansäure mit Basen eine Säure enthalten, die aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht, und daß sie mit den oxychlorsauren Salzen isomorph sind; die grünen Mangansalze dagegen enthalten eine Säure, die aus 1 At. Mangan und 3 At. Sauerstoff besteht, und sind mit den schwefelsauren und chromsauren Salzen isomorph. Versucht man diese letztere Säure abzuscheiden, so wird sie in Manganoxyd und die höhere Säure zersetzt. Diese Säuren würden die Namen *Mangansäure* und *Oxymangansäure* bekommen können.

A. de la Rive \*) hat bemerkt, daß sich destillirtes Zink weit langsamer in verdünnter Schwefelsäure auflöst, als das gewöhnliche im Handel vorkommende Zink. Die Ursache dieses Verhaltens glaubt er in dem Umstand gefunden zu haben, daß das undestillirte Zink fremde Metalle, besonders Eisen, enthält, welches, da es darin ungleichförmig vertheilt enthalten ist, electronegativere Stellen bildet, und es dadurch in denselben Zustand versetzt, wie wenn z. B. destillirtes Zink an einem dicken Platin-drath befestigt ist, in welchem Zustand es in einer gegebenen Zeit doppelt so viel Wasserstoffgas als für sich allein entwickelt. Ferner hat er ausgemittelt, daß das Gemische von Schwefelsäure und Wasser, welches am schnellsten das Zink auflöst, auch dasjenige ist, welches am besten für sich die Electricität leitet. Eine Säure, die zwischen 30 und 50 p. C. Schwefelsäure enthält, löst am schnellsten auf, und ihr Leitungsvermögen vermindert sich eben sowohl, wenn sie bis zu einem geringeren Gehalt als 30 p. C.

Zink,  
Auflösung in  
Schwefel-  
säure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 425.

verdünnt, als wenn dieser Gehalt über 50 p. C. vermehrt wird.

Fremde  
Stoffe im  
Zink.

Berthier hat eine Legirung von Zink und Eisen untersucht, die sich in warzenförmigen Massen in den eisernen Gefäßen festsetzt, in denen auf den Zinkhütten das überdestillirte Zink zu einer Masse zusammengeschmolzen wird. Sie bestand in 100 Th. aus 5 Th. Eisen, 94,76 Th. Zink und 0,24 Th. Kohle (Plombagine).

Schindler \*) hat das im Handel vorkommende Zink untersucht, und darin Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Kohle und eine kleine Menge Uran gefunden. Der unlösliche Rückstand vom Zink hinterließ, nach dem Auskochen mit Salzsäure, eine geringe Menge einer schwarzen Masse, die nach der Auflösung in Salpetersäure und Neutralisirung mit Galläpfelinfusion einen braunen, und mit Cyaneisenkalium einen rothen Niederschlag gab, und sich nach der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak wieder mit grauer Farbe darin auflöste. Durch kaustisches Ammoniak wurde sie nicht gefällt, wurde aber grün. Aus diesem Verhalten schließt Schindler, daß es Uran gewesen sei. Dabei wäre jedoch zu bemerken, daß Uran mit Salpetersäure gelb wird und sich in kohlensaurem Ammoniak mit gelber Farbe auflöst, so wie es auch von kaustischem Ammoniak, ohne aufgelöst zu werden, gelb gefällt wird.

Legirungen  
von Zink, Blei  
und Zinn.

A. F. und L. F. Svanberg \*\*) haben die im vorigen Jahresb., p. 93., angeführten Versuche von Rudberg über den Erstarrungspunkt zusammengeschmolzener Metalle fortgesetzt, und diese Ver-

\*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 167.

\*\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. 205.

suche auf die Legirungen dreier Metalle, nämlich Zink, Blei und Zinn, ausgedehnt. Indem ich in Betreff der Einzelheiten auf ihre Abhandlung verweise, erwähne ich hier nur, daß die Legirung, die den unveränderlichen oder fixen Punkt bildete, stets  $\text{Zn Sn}^3 + 2 \text{Pb Sn}^3$  war, in welchen Verhältnissen diese Metalle auch übrigens zusammengeschmolzen wurden. Ihre Abhandlung enthält außerdem interessante Discussionen über die mit der Temperatur eintretenden Veränderungen der specifischen Wärme.

Schindler \*) hat gezeigt, daß man Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten kann, wenn man Zink mit Eisen zusammenbindet und in kaustisches Ammoniak legt, in einem Gefäße, worin der Luftzutritt verhindert werden kann. Es entsteht eine mehrere Tage lang anhaltende Gasentwicklung, und wenn sie aufhört, findet man die innere Seite des Glases und das Zink mit einer Kruste von kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen überzogen, die in der Luft unveränderlich sind und, nach Versuchen, aus 81,62 Zinkoxyd und 18,36 Wasser bestehen, was  $\text{Zn H}$  ist. Schon fertig gebildetes Zinkoxyd wird nur wenig von kaustischem Ammoniak aufgelöst; wird aber letzterem ganz wenig von einem Salz, besonders einem phosphorsauren, wenn es auch Kali zur Basis hat, zugemischt, so löst sich das Zinkoxyd sogleich auf.

Krystallisirtes Zinkoxydhydrat.

Derselbe hat ferner den Niederschlag unter Schwefelzink sucht, den man aus einer neutralen Zinkauflösung durch Schwefelwasserstoffgas erhält. Entwickelt sich letzteres sehr langsam, so erhält man das Schwefelzink zuletzt zusammenhängend als dichte, fast blätt-

---

\*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 174.



rige, gelblich durchschimmernde Masse, und gegen das Ende, wenn die Gasentwicklung so langsam ist, daß die Absorption in der Gasentwicklungsröhre selbst geschieht, so bekommt man es sogar in kleinen Krystallen. Das gefällte compacte Schwefelzink bestand aus 84,3 Schwefelzink und 15,7 Wasser, was von jedem ein Atom ausmacht. Da Geiger und Reimann früher nur 10,7 p. C. gefunden haben, so bleibt es vorläufig unentschieden, ob hier das Wasser in wirklicher chemischer Verbindung vorhanden sei, wie allerdings seine große Menge vermuthen läßt.

Analysen von Roheisen, Stabeisen und Stahl. Folgende analytische Resultate von Untersuchungen von Roheisen, Stabeisen und Stahl sind angeblich \*) von Gay-Lussac und Wilson erhalten worden:

### R o h e i s e n .

O r t der Gewinnung.	Kohlen- stoff.	Kiesel.	Phos- phor.	Mangan.	Eisen.	Brennmaterial.
Walliserland, graues	0,02450	0,01620	0,00780	Spur	0,95150	Coaks
desgl.	0,02550	0,01200	0,00440	-	0,95310	-
desgl.	0,01666	0,03000	0,00492	-	0,94842	-
Franche Comté	0,02800	0,01160	0,00351	-	0,95689	-
Creusot	0,02021	0,03490	0,00604	-	0,93385	-
Champagne	0,02100	0,01060	0,00869	-	0,95971	-
Berry	0,02319	0,01920	0,00188	-	0,95573	Holz u. Coaks
Nivernais	0,02254	0,01030	0,01043	-	0,95673	Holzkohle
Champagne, weißes	0,02324	0,00840	0,00703	-	0,96133	Holz
Isere	0,02636	0,00260	0,00280	0,02137	0,94687	-
Siegen	0,02690	0,00230	0,00162	0,02590	0,94338	-
Coblenz	0,02441	0,00230	0,00185	0,02490	0,94654	-

Stab-

\*) Journal of Science, Litt. and Art, 1830, Jan. to March pag. 204.

## Stabeisen.

Ort der Gewinnung.	Kohlen- stoff.	Kiesel.	Phosphor.	Mangan.
Schwedisches, beste Sorte . . . . .	0,00293	Spur	0,00077	Spur
Desgl. . . . .	0,00240	0,00025	Spur	„
Creusot . . . . .	0,00159	Spur	0,00412	„
Champagne . . . . .	0,00193	0,00015	0,00210	„
Eisen-Abfälle, Paris	0,00245	0,00020	0,00160	„
Berry . . . . .	0,00162	Spur	0,00177	„
Mosler, kaltbrüchiges	0,00144	0,00070	0,00510	„

## Stahl

Ort der Gewinnung.	Kohlen- stoff.	Kiesel.	Mangan.	Eisensorten.
Bester englischer Guss- stahl . . . . .	0,00625	0,00030	Spur	Dannemora- Eisen
Isere, Gussstahl . . . . .	0,00651	Spur	„	Isere
Gussstahl 1ster Qualität	0,00654	0,00040	„	Französisch.
„ 2ter . . . . .	0,00936	0,00080	„	„

Es wäre von sehr großem Interesse, die hierbei angewendeten analytischen Methoden kennen zu lernen, besonders in Betreff des Kohlenstoffgehalts, der etwas zu niedrig zu sein scheint, in Betracht der Mengen, die man früher in diesen Eisenarten annahm.

Lassaigne \*) hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefäßes, und setzt sich in dem Zinn ab, wel-

Krystallisirte  
Legirung von  
Zinn u. Eisen.

\*) Journal de Chimie med. VI. 609.

ches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses läßt sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, daß die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelt deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr spec. Gewicht bei  $+18^{\circ}$  ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in stärker Weißglühhitze. Ihr Pulver in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. In Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Dies stimmt fast genau mit der Formel  $\text{Sn Fe}^3$  überein.

Ammoniak in  
Eisenoxyd.

Die im Jahresb. 1829, p. 115, erwähnte Beobachtung, daß Eisen, wenn es sich in feuchter Luft oxydirt, die Bildung von Ammoniak veranlaßt, so wie daß alles natürliche Eisenoxyd ammoniakhaltig ist, hat durch Boussingault \*) noch fernere Bestätigung erhalten. In einer Grube zu Marmato in Südamerika liefs er zuerst einen Block vom Erz, welches ein dichtes Eisenoxydhydrat ist, abspren-gen, und dann in die frisch entblößte Fläche ein Bohrloch treiben. Als es 8 Zoll tief war, fing er an die Bohrspähne zu sammeln. Vier Unzen davon wurden mit Wasser ausgelaugt, und dieses darauf mit Salzsäure gesättigt und eingetrocknet; dadurch wurden 15 Gran fester Rückstand erhalten, aus welchem bei der Destillation mit gebranntem Kalk kaus-tisches Ammoniak erhalten wurde.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 334.

Liebig \*) hat folgende leichte Methode, Kobaltoxyd im Großen zu reinigen, angegeben. Das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Th. der gerösteten Masse mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das fein geriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmählig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen und so weiter fortgeföhren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit  $\frac{1}{10}$  Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann läßt man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, daß das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und daß nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, daß nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kiesel-freiem kohlensauren Kali vermischt, und so das

Kobaltoxyd  
zu reinigen.

\*) A. a. O. p. 204.

Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, daß selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Diefs hat theils darin seinen Grund, daß das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, daß geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu erlangen, so lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeiß ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon, und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Nickel zu  
reinigen.

Liebig \*) hat ferner eine practische Reinigungsmethode des Nickels von Arsenik vorgeschlagen, für welches die vorhergehende nicht anwendbar ist, da das schwefelsaure Nickeloxyd theils zersetzt, theils aus demselben Grunde, wie das Eisenoxydsalz, unlöslich wird. Das Nickelerz wird gut geröstet, und mit seinem halben Gewicht Flußspath und mit dem 3- bis  $3\frac{1}{2}$ fachen Gewicht von Schwefelsäure vermischt; hierdurch entsteht ein flüchtiges Arsenikfluorid, welches bei gelinder Wärme, unter einem gut ziehenden Schornstein, abgeraucht wird. Die Operation geschieht nach Liebig's Vorschrift in einem bleiernen Kessel, und erfordert beständiges Umrühren der Masse, damit sie sich nicht auf

---

\*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIII. 207.

dem Boden festsetze. Duflos \*) tadelt den Gebrauch eines Bleikessels, und behauptet, daß dabei eine Portion Arsenik vom Blei reducirt werde; allein wäre dies auch hier der Fall, so hätte es wenig zu bedeuten, da es dann aus der Säure abgeschieden wäre, und die Bildung von Arsenikblei voraussetzte. Die Masse wird in einem Tiegel oder Calciniröfen, bei sehr gelinder Hitze, zur Verjagung der freien Schwefelsäure, erhitzt, in Wasser aufgelöst, daraus zuerst das Eisen auf gewöhnliche Weise, und darauf das Nickel niedergeschlagen.

Quesneville d. J. \*\*) gibt als zuverlässige Methode, Wismuth stets regelmässig krystallisirt zu erhalten, folgende an: das Wismuth wird in einem Tiegel geschmolzen und von Zeit zu Zeit Stücke von Salpeter darauf geworfen; so erhält man es mehrere Stunden lang in einer Temperatur, daß der Salpeter von demselben zersetzt wird. Die Probe, daß dies lange genug gedauert habe, ist, daß sich das Wismuth, wenn man es mit einem eisernen Löffel herausnimmt und darin umschüttelt, grün oder goldgelb färbt, und diese Farbe auch nach dem Erstarren behält; zeigt sich dagegen die umgeschüttelte Probe roth, violett oder indigblau, und wird sie nach der Abkühlung farblos, so ist es noch nicht fertig. Das Metall wird nun in ein zuvor erwärmtes Gefäß von Tiegelmasse gegossen, und sein zu schnelles Erstarren durch ein aufgelegtes Eisenblech verhindert, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Findet man beim Nachsehen die Oberfläche erstarrt, so schmilzt man, mittelst einer glühenden Kohle, ein Loch hinein, und gießt das

Wismuth in  
Krystallen zu  
erhalten.

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 355.

\*\*) Journal de Pharmacie XVI. 554.

noch flüssige Metall aus. Wie diese Behandlungsweise auf die Krystallisations-Neigung des Metalls Einfluß habe, hat Quesneville nicht angegeben, jedoch scheint sie sich auf die Entfernung fremder Metalle durch Oxydation zu gründen, unter denen besonders das Arsenik einer regelmäßigen Krystallisation hinderlich ist.

Starke Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment.

Marks \*) hat Untersuchungen über die Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment angestellt. Er fand, daß bei der Erstarrung von Wismuth die zuerst erstarrte Oberfläche durchbrochen wird und eine gewisse Menge geschmolzenen Metalls ausfließt, ohne daß hierbei eine Gasentwicklung mitwirkend wäre. Diese, übrigens nicht ganz unbekannte Erscheinung führte ihn zu der Betrachtung, daß das Wismuth, gleich dem Wasser, einen Punkt der höchsten Dichtigkeit habe, welcher kurz vor der Temperatur, wobei das Metall erstarrt, eintrete; auch zersprengte erstarrendes Wismuth die Gefäße, worin es erstarrt, unter denselben Umständen, wie Wasser, wenn es gefriert. Indem er das Gewicht der beim Erstarren herausgetriebenen Portion Wismuth mit dem des übrigen verglich, bestimmte er die im Krystallisations-Moment eintretende Ausdehnung zu  $\frac{1}{3}$  der Masse des geschmolzenen Wismuths. Bis jetzt scheinen Wasser und Wismuth die einzigen Substanzen zu sein, von denen eine solche Ausdehnung im Erstarrungs-Moment mit Sicherheit bekannt ist. Man hat angegeben, daß es auch mit Roheisen, Blei und Antimon der Fall sei; allein in Betreff der beiden letzteren ist diese Angabe unrichtig, und in Betreff des Roheisens noch problematisch. Wismuthnatrium, ungefähr aus glei-

\*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 454. II. 114.

das Volumen der beiden Metalle zusammengeschmolzen, dehnt sich im Erstarrungs-Moment aus; Wismuthkalium nicht. Arsenikwismuth, mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Arsenikgehalt, hatte sein Krystallisationsvermögen, und damit auch seine Ausdehnungsfähigkeit verloren; bei  $\frac{1}{4}$  Arsenik dehnte es sich wie reines Wismuth aus. Antimon für sich dehnt sich nicht aus, aber mit gleichen Theilen und selbst mit der Hälfte seines Gewichts Wismuth entsteht Ausdehnung. Zink zieht sich stark zusammen. Werden Zink und Wismuth zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen und in eine Vertiefung auf Eisenblech ausgegossen, so erstarrt zuerst obenauf das reine Zink, während eine Legirung von Zink mit einer größeren Menge Wismuth zu Boden sinkt und später erstarrt, und indem sie sich dabei ausdehnt, die Eisenplatte durchbricht, wenn sie nicht schnell genug zwischen dieser und dem Zink durchkommen kann. Das so gebildete Wismuthzink ist heller roth, feinkörnig und weniger spröde als reines Wismuth. Wismuth mit Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber dehnt sich nicht aus, wenn nicht im Gemische das Wismuth bedeutend vorherrscht. Bemerkenswerth ist dabei, daß ein Gemische von Wismuthblei und Wismuthzinn dieses Ausdehnungsvermögen besitzt, wie schon aus Erman's Versuchen bekannt ist (Jahresb. 1829, p. 43.).

Auch beim geschmolzenen Schwefelwismuth fand Marx, daß bei seinem Erstarren ungefähr  $\frac{1}{4}$  der Masse herausgetrieben wurde; wurde das erstarrte noch heiß zerschlagen, so kamen auf der frischen Bruchfläche neue Kugeln hervor, die aber reines Wismuth waren. Inzwischen ist diese Erscheinung beim Schwefelwismuth mit einer von einer anderen Ordnung gemischt. Nach Lagerhjelm's Versuchen

Schwefelwismuth.



läßt sich Schwefelwismuth in allen Verhältnissen mit Wismuth zusammenschmelzen; hier entsteht also offenbar ebenfalls eine Auspressung von freiem Wismuth aus dem früher erstarrenden Skelett von Schwefelwismuth.

Leichtflüssiges Metallgemische zu Injectionen.

Göbel \*) schlägt folgendes Metallgemische, welches bei  $+75^{\circ}$  völlig flüssig ist und bei  $+60^{\circ}$  fest wird, zu Einspritzungen anatomischer Präparate vor: 17,7 Th. Zinn, 31 Th. Blei, 49,7 Th. Wismuth und 10,13 Th. Quecksilber. Die festen Metalle werden in einem Tiegel zusammengeschnolzen, mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, der Tiegel alsdann vom Feuer genommen und das zuvor erwärmte Quecksilber eingerührt. Dieses Gemische ist nach folgender Formel zusammengesetzt:  $\text{Hg}^3 \text{Bi}^2 + 3 \text{Sn}^3 \text{Bi}^2 + 3 \text{Pb}^3 \text{Bi}^2$ .

Zusammensetzung des Bleioxyds.

Ich habe von Neuem eine Analyse vom Bleioxyd angestellt \*\*), in der Absicht, zu bestimmen, ob sein Atomgewicht, nach der Hypothese, daß die Atomgewichte gerade Multipeln vom doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes sein müssen, entweder 1287,5 oder gerade 1300 sei, in welchem Fall es mir schien, daß genaue Versuche um diejenige von diesen Zahlen schwanken müßten, welche die richtige wäre. Das Oxyd wurde aus reinem basischen salpetersauren Bleioxyd bereitet, indem dieses in Stücken in einem Platinfiegel gebrannt wurde, der inwendig mit einer Linie dicken Lage von demselben Salz, in Breiform aufgetragen und getrocknet, ausgefüttert war. Es wurden also die eingelegten Stücke in einem Tiegel von Bleioxyd gebrannt, und konnten dadurch frei von Platin erhalten werden.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.

\*\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 1.

Das Oxyd wurde mit Wasserstoffgas reducirt, welches aus destillirtem Zink bereitet und über Kalihydrat geleitet war, und wurde vor der Reduction bei ungefähr  $+ 200^{\circ}$  in einem Strom von wasserleerer Luft getrocknet. Es wurden 6 Versuche angestellt. Das niedrigste Atomgewicht war 1293,174, und das höchste 1295,695. Das Mittel war 1294,259. Da das frühere Atomgewicht 1294,489 ist, so möchte es durch diese neuen Versuche keine Aenderung erhalten. Ich habe mich auch versichert, daß das Bleioxyd keine Luft condensirt enthält, was ein constant fehlerhaftes Resultat verursachen könnte. Da aus der Uebereinstimmung zwischen diesen Versuchen hervorzugehen scheint, daß die Analyse einer hinreichenden Genauigkeit fähig ist, so möchte es schwer sein, dieses Resultat mit der angenommenen Hypothese von den Wasserstoffmultipeln in Einklang zu bringen; einer Hypothese, der aller theoretischer Grund mangelt, lediglich entsprungen aus der empirischen Vergleichung von nicht gehörig gemachten Versuchen, von welcher wohl jetzt anzunehmen sein möchte, daß sie nicht hinreichend von Thatsachen unterstützt sei.

Man ist lange ungewiß gewesen, ob sich das Bleioxyd mit Wasser zu einem Hydrat verbinde. Man fand, daß es sich aus alkalischen Auflösungen, indem sie aus der Luft langsam Kohlensäure anziehen, in Krystallen absetzt, die kein Wasser enthalten, und, wie das Bleioxyd selbst, hellgelb sind. Begegnen gibt Kali, in passender Menge mit den basischen Bleisalzen digerirt, die es aus Bleioxyd-Lösungen niederschlägt, einen weißen Niederschlag, der ein Hydrat zu sein scheint. Nach der Angabe eines Ungenannten in Phillip's Annalen enthält dieses Hydrat 8 p. C. Sauerstoff, d. h. besteht aus

Bleioxydhydrat.

$PbH$ , und nach demselben besteht die Mitwirkung des Wassers bei der Pflasterbildung zum Theil in der Umwandlung des Bleioxyds in Hydrat. Tünnerman \*) hat dieses Hydrat untersucht, und es aus 96,07 Bleioxyd und 3,93 Wasser zusammengesetzt gefunden, was  $Pb^2H$  wäre; beim Trocknen wird es leicht kohlensauer, und in einer, jedoch nicht bis  $+100^\circ$  reichenden Wärme getrocknet, wird es braungelb. — Ferner hat er zu zeigen gesucht, daß Blei in reinem Kohlensäure-Wasser eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Wasser gebe, die nicht mit einem Wasser erhalten werde, worin Spuren von anderen Salzen enthalten sind, wie es auch mit Blei in nicht kohlensäurehaltigem Wasser der Fall sei; auch löse das kohlensäurehaltige Wasser nicht mehr als das reine auf. Schon gebildetes Bleioxyd wird nicht von Wasser aufgelöst, selbst nicht kohlensaures Bleioxyd, und Wetzlar's Angabe (Jahresb. 1830, p. 132.) beruhe darauf, daß er ein Bleioxyd anwandte, welches basisches salpetersaures Bleioxyd enthalten habe. — Letzteres habe auch ich wahrgenommen, allein als ein reines Bleioxyd einige Minuten lang mit Wasser gekocht, und das darauf abfiltrirte Wasser mit einem Tropfen wasserstoffschwefeligen Schwefelkaliums vermischt wurde, bekam es einen deutlichen Stich in's Braune, zum Beweise, daß wenigstens eine Spur von Blei darin enthalten war.

Kupfer von  
ungewöhnli-  
cher Ge-  
schmeidig-  
keit.

Die Fabrikanten der ächten Goldgalonen ertheilen dem Kupfer einen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit, wie es ihn bei dem gewöhnlichen Kupferprozeß nicht erlangt; allein die Verfahrungsweise wird geheim gehalten. Ein solches Ku-

\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 139.

pfer, aus der Schweiz nach Frankreich eingebracht, ist von Berthier \*) analysirt worden, der fand, daß es, außer 99,12 reinem Kupfer, 0,88 fremde Stoffe enthielt, welche aus 0,38 Kalium, 0,33 Calcium und 0,17 Eisen bestanden. Vom Eisen nimmt er an, daß es ursprünglich im Kupfer gewesen sei, vom Kalium und Calcium aber, daß sie vielleicht durch eine Umschmelzung, entweder mit ein wenig Weinstein, oder mit Pottaschenlösung befeuchtetem Kohlenpulver hineingebracht sein könnten.

Ein hartes Messing, vorzüglich geeignet zu gewissen Endzwecken, z. B. zu den Messerblättern, die in den Kattundruckereien zum Wegnehmen der überflüssigen Farbe auf den Cylindern dienen, ist lange nach Frankreich eingeführt worden, ohne daß man es dort nachmachen konnte. Berthier hat es analysirt \*\*), und nach ihm besteht es aus 80 Th. Kupfer, 10½ Th. Zink und 8 Th. Zinn (Verl. ¼ Th.).

Die in den vorhergehenden Jahresberichten und namentlich in dem letzten, p. 112., erwähnten streitigen Angaben über die Beschaffenheit des durch Phosphorwasserstoffgas in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugten Niederschlags, haben Landgrebe \*\*\*) zu einer Erneuerung seiner Versuche über diesen Gegenstand veranlaßt, und dabei fand er, daß das Gas, welches durch Kochen einer Kalihydrat-Lösung mit Phosphor entwickelt wird, in schwefelsaurem Kupferoxyd, nach halbstündiger Hindurchleitung, einen schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer hervorbrachte, welches er auf die Weise analysirte, daß er es trocknete, in Salpeter-

Phosphor-  
kupfer.

\*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 120.

\*\*) A. a. O. p. 121.

\*\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 191.

säure auflöste, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas fällte, den Niederschlag röstete, wieder auflöste und durch kaustisches Kali fällte. Dieser Versuch gab 52,129 Kupfer, und der Phosphorgehalt war demnach 47,871 p. C. Da 1 At. Kupfer und ein Doppelatom Phosphor fast gleiches Gewicht haben, so entspricht dies  $\text{CuP}$ , freilich mit einer Differenz von etwas mehr als 4 p. C. zu wenig Phosphor. — In seiner früheren Analyse (Jahresb. 1830, p. 131.) fand er 63,38 Kupfer und 36,72 Phosphor. Das nun erhaltene Resultat hat den unerklärlichen Umstand gegen sich, daß das  $\text{PH}^3$ , bei der Annahme, es werde so zersetzt, daß der Wasserstoff das Kupferoxyd reducirt, und der Phosphor sich mit dem Kupfer verbindet, 3 Atome Kupfer reducirt und ein Doppelatom Phosphor frei werden läßt, und es unmöglich ist, einzusehen, was aus diesem Ueberschuß von Kupfer in Landgrebe's Versuch geworden ist, wenn man nicht voraussetzen will, daß entweder  $\frac{1}{3}$  des Gases in diesem Falle in  $\text{PH}^3$  verwandelt werde und als nicht selbstentzündliches Gas weggehe, während sein halber Phosphorgehalt von dem Kupfer aufgenommen werde, oder daß  $\frac{2}{3}$  des Gases ihren Phosphor absetzen und als Wasserstoffgas weggehen, was in Dumas Versuchen mit demselben Gase ziemlich nahe eingetroffen zu sein scheint (Jahresb. 1828, p. 91.), wiewohl Dumas aus guten Gründen von diesem Wasserstoffgas annahm, es sei ursprünglich phosphorfrees Wasserstoffgas gewesen. Landgrebe kommt ferner zu einem Versuch, der erklären soll, wie H. Rose, unter gleichen Umständen, einen dunklen Niederschlag erhielt, der nur metallisches Kupfer gewesen sei. Als er zu derselben Kalilösung, die zu dem eben erwähnten Versuche gedient hatte, neue Men-

gen Phosphor hinzusetzte und kochte, gab das Gas, wie vorher, einen dunkelbraunen Niederschlag; allein dieser enthielt nun keinen Phosphor, sondern war bloßes Kupfer. Dies erklärt er so, daß das Kali, wenn sich viel unterphosphorigsaures Kali gebildet habe, auf dieses Salz so wirke, daß dieses sich, unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, zu phosphorsaurem Salz oxydire, und das entweichende Gas dann natürlicherweise nur Kupfer niederschlage. Die Richtigkeit dieser Erklärung hätte durch einen einzigen einfachen Versuch geprüft werden können, nämlich entweder dadurch, daß man untersucht hätte, ob eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali mit überschüssigem Kali Wasserstoffgas gibt, was man bis jetzt nicht weiß, oder ob Wasserstoffgas, auf andere Weise entwickelt, das Kupfer aus seinen Auflösungen niederschlägt, wie man längst zu wissen glaubt, daß es nicht der Fall ist.

Serullas \*) hat gezeigt, daß ein Wismuthgehalt im Quecksilber, wenn er auch nur ein 1200-Tausendtheil beträgt, zu entdecken ist, wenn man zum Quecksilber etwas Kaliumamalgam hinzusetzt und Wasser darauf gießt; ist das Quecksilber wismuthhaltig, so bildet sich alsdann ein schwarzes Pulver darauf.

Quecksilber,  
Entdeckung  
von Wismuth  
darin.

Gay-Lussac \*) gibt einen neuen Versuch an, der beweist, daß das Silber das Vermögen besitzt, im geschmolzenen Zustande Sauerstoffgas zu absorbiren. In einem Thontiegel schmilzt man eine Portion Silber, und wirft nach und nach in kleinen Antheilen Salpeter darauf. Nach einer halben Stunde

Silber absor-  
birt Sauer-  
stoffgas im  
Schmelzen.

\*) Journal de Ch. med. VI. 583.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 221.

nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und taucht ihn schnell in Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne alle Gefahr ausführen läßt. Es vergeht keine Secunde, so entwickelt sich mit Heftigkeit Sauerstoffgas, und zwar bis zum 20fachen Volum vom Silber. Ein kleiner Kupfergehalt wirkt nicht verhindernd ein, allein man erhält um so mehr Sauerstoffgas, je reiner das Silber ist. Offenbar also rührt das Spritzen des Silbers von dieser Gasentwicklung her. Gay-Lussac fügt hinzu, daß dieser Eigenschaft des Silbers, sich in höherer Temperatur zu oxydiren, der Verlust zuzuschreiben sei, den man bei dem Cupelliren erleidet (siehe weiter unten den Artikel: chemische Operationen). Diese Ansicht kann ich nicht theilen, denn erstlich möchte diese Sauerstoff-Absorption wohl nicht anders, als wie die Lösung von Sauerstoffgas in Wasser zu betrachten sein, welches letztere ersteres ebenfalls wieder fahren läßt, sobald es erstarrt, und zweitens verliert man nichts beim Cupelliren, wenn das Silber rein ist, wiewohl die Sauerstoff-Absorption alsdann am stärksten ist.

Phosphorsilber.

Landgrebe \*) hat Phosphorsilber gemacht und untersucht. Er vermischte basisches phosphorsaures ( $\frac{2}{3}$  phosphorsaures) Silberoxyd ( $\text{Ag}^2\text{P}$ ) mit  $\frac{1}{12}$  seines Gewichts Kohlenpulver, und erhitzte es bis zum Rothglühen in einem Tiegel; er erhielt eine graue, in der Hitze weiche, nach dem Erkalten spröde Masse, die durch Feilen Silberglanz bekam. Nach der Analyse bestand es aus 66,77 Silber und 33,230 Phosphor. Das Bemerkenswerthe hierbei ist, daß sich in dem zur Reduction angewandten Silbersalz das Gewicht des Phosphors zu dem des Silbers wie

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 187.

39,2 : 405,3 oder nahe wie 1 : 10 verhielt; in dem analysirten dagegen ist das Verhältniß wie 1 : 2, ohne daß man einsieht, was aus  $\frac{4}{3}$  vom Silber geworden ist.

Nach Fischer's Angabe \*) kann Rhodium von sauren phosphorsauren Salzen, und noch leichter von Phosphorsäure, eben so gut oxydirt und aufgelöst werden, wie von saurem schwefelsauren Kali, und zwar geschehe dieß schon im Kochen mit concentrirter wasserhaltiger Phosphorsäure, und weniger leicht bei Glühhitze. Die dadurch erhaltene, mit Wasser vermischte Lösung ist im concentrirten Zustande braun, im verdünnten gelb. Von Alkalien wird sie nicht gefällt, aber mit Alkali im Ueberschuß versetzt und digerirt, läßt sie das phosphorsaure Salz selbst fallen. Ammoniak verändert dabei die Farbe der Lösung in Grün oder Blau, besonders bei gelinder Erwärmung. Wird der grünen oder blauen ammoniakalischen Lösung Salpetersäure zugesetzt, so wird sie violett, und diese Farbe ist besonders schön, wenn hinreichend Salpetersäure zugesetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft worden ist. Fischer bemerkt, daß dieses Verhalten mit dem vom Iridium viel Aehnlichkeit habe. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich gefunden, daß, wenn man metallisches Rhodium anwendet, diese Auflösung sehr langsam und nur vermöge des Luftzutritts vor sich geht, so daß es eigentlich das Rhodiumoxyd ist, welches sich einigermaßen schnell auflöst.

Rhodium,  
Auflösung in  
Phosphor-  
säure.

Fischer gibt ferner an, daß das Osmium-Iridium durch Glühen mit salpetersaurer Kalkerde *viel leichter* oxydirt werde, als durch Glühen mit Sal-

Osmium-Iri-  
dium.

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 257.



peter. Nach ihm kann die Zersetzung von 1 bis 2 Grammen Osmium-Iridium in einem Platintiegel in einigen Minuten bewirkt werden, wenn man einen kleinen Verlust von Osmium unbeachtet läßt. Wollte man sie in einer Retorte vornehmen, so gebe es sehr gut in einer Glasretorte, wenn sie nur geräumig genug sei, damit die Masse nicht übersteige. Ich hatte noch nicht Gelegenheit, diese Methode zu versuchen, möchte aber fast glauben, daß sie Fischer auf den bei der Auflösung des Platins erhaltenen schwarzen Rückstand angewandt habe, welcher sich in fein vertheiltem Zustande befindet und größtentheils aus Iridium besteht; denn das in Blättchen krystallisirte Osmium-Iridium widersteht den Reagentien mit einer beispiellosen Hartnäckigkeit.

Quesneville d. J. \*) will eine leichte Scheidungs-Methode des Iridiums und Osmiums von Platin gefunden haben. Den Rückstand von der Auflösung des Platins erhitzt er in einer Porzellanröhre zum Glühen und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch. Chloriridium und Chlorosmium sollen sich dabei verflüchtigen, und dann, vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit, von einander getrennt werden. Ich bezweifle, daß dieser Versuch mehr als bloß ausgedacht ist, denn das in diesem Falle sich bildende Iridium-Chlorür ist nicht flüchtig und wird reducirt, wenn man die Temperatur über einen gewissen Grad hinaus erhöht.

Salze.  
Phosphate  
u. Paraphos-  
phate.

Stromeyer \*\*) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Phosphate und Paraphosphate angestellt. (Ich erinnere, daß ich hier unter Phosphaten das  
ver-

\*) Journal de Pharm. XVI. 557.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 364.

verstehe, was er Pyrophosphate nennt, und unter Paraphosphaten, was er gewöhnliche Phosphate nennt). Aus Stromeyer's Versuchen geht hervor, daß dem phosphorsauren Natron, außer den schon bekannten Verschiedenheiten vom paraphosphorsauren, hinsichtlich der Krystallform und der Wasseratome, auch noch die eigenthümlich ist, daß es die meisten phosphorsauren Erden und Metalloxyde, von denen Stromeyer eine große Anzahl versuchte, auflöst und mit ihnen Doppelsalze bildet; nur die phosphorsauren Salze von Quecksilberoxydul, Chromoxyd, Baryt-, Strontian- und Kalkerde machten davon eine Ausnahme. Das Paraphosphat dagegen hatte nicht die Eigenschaft, ein anderes Paraphosphat aufzulösen. Stromeyer fand ferner, daß sich die Phosphorsäure in wenigen Augenblicken in metaphosphorische oder A. paraphosphoricum verwandeln läßt, wenn man ihre Auflösung in Wasser kocht. Läßt man sie einige Tage stehen, so geht dieselbe Veränderung vor sich, aber langsam. Dagegen kann nicht das Natron-Phosphat durch Kochen mit Wasser in Paraphosphat verwandelt werden, setzt man aber eine Säure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w. hinzu, kocht die Flüssigkeit und sättigt sie dann mit Natron, so enthält sie Paraphosphat. Daraus geht offenbar hervor, daß Acidum paraphosphoricum nicht bloß aus Phosphor und Sauerstoff entsteht, sondern daß zu ihrer Bildung die Mitwirkung des Wassers durchaus erforderlich ist. Dies ist der Grund, warum ich vorzugsweise der nur mittelbar entstehenden Säure den Namen A. paraphosphoricum gegeben hatte; gewiß darf sie nicht bloß darum gewöhnliche Phosphorsäure genannt werden, weil sie zufälligerweise durch die gewöhnliche Bereitungsme-

thode dieser Säure hervorgebracht wird. Strömeyer stellte außerdem mehrere Versuche an, die zu beweisen bezweckten, daß bei dem Uebergange von der einen Modification in die andere, keine Veränderung in der quantitativen Zusammensetzung der Säure entsteht.

Sonderbar ist es, daß man noch nicht bei den arseniksauren Salzen entsprechende isomerische Verhältnisse entdecken konnte; alle bis jetzt untersuchten Arseniate entsprechen den Paraphosphaten. Jedoch gibt Hünefeld \*) an, daß eine Auflösung von frisch geglühter Arseniksäure in Wasser das Eiweiß fälle, hingegen die, welche schon lange aufgelöst gestanden hat, so gut wie keinen Niederschlag hervorbringe.

Eine hierher einschlagende, recht gute Untersuchung über einige phosphorsaure und arseniksaure Salze ist von Wach \*\*) angestellt worden. Er hat das basische Salz, welches beim Vermischen von phosphorsaurem Ammoniak mit einem Talkerdesalz entsteht, von Neuem analysirt, und hat gezeigt, daß der dadurch erhaltene Niederschlag, gleichviel, ob die vermischten Salze überschüssiges Alkali enthalten oder nicht, stets gleich bleibt und das längst bekannte basische Salz bildet. In den Abhandlungen der schwed. Acad. d. Wissenschaften für 1820, p. 36., beschrieb der verstorbene Dr. Lindbergson die Analyse vom phosphorsauren Ammoniakalk; dieses aber war ein neutrales Doppelsalz, die Säure war zwischen die Basen gleich vertheilt, und es enthielt 1 Atom Wasser. Wie es erhalten war, findet man nicht angegeben. Bei der von Wach

---

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 257.

\*\*) A. a. O. II. 265.

angestellten Analyse wurde der Gehalt an Ammoniak dadurch bestimmt, dafs es als Gas aufgesammelt und dem Gewicht nach berechnet wurde. Dadurch weicht der Ammoniakgehalt in seinem Resultat von den bisherigen, blofs auf Berechnung sich gründenden Angaben ab.

Nach Wach besteht das Salz aus  $2\text{Mg} + \text{NH}^3 + \ddot{\text{P}} + 14\text{H}$ ; d. h. das Salz ist in dem, den phosphorsauren Salzen gewöhnlichen, ersten Grad des Ueberschusses an Basis. Wir hatten früher 1 Atom Ammoniak und 2 Atome Wasser weniger angenommen; was im Uebrigen dasselbe Atomgewicht gibt. In Betreff der Anzahl der Wasseratome, so nimmt sie Wach aus dem Grunde zu 14 an, wenn die entsprechenden arseniksauren dieselbe Anzahl enthalten, ungeachtet 3 Analysen 2 Zahlen gaben, die  $12\text{H}$  entsprechen, und nur die 3te 14 Atomen entsprach. Mit 14 Atomen stimmen auch die analytischen Resultate überein, die ich von demselben Salze im Jahresb. 1824 mitgetheilt habe.

Wach versuchte ferner ein entsprechendes Salz mit geglühtem phosphorsauren Natron hervorzubringen, indem er es mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak fällte; allein auf diese Weise wurde nur phosphorsaure Talkerde erhalten. Als er aber frisch geglühte Phosphorsäure in Wasser löste und mit Ammoniak sättigte, und die Flüssigkeit dabei fortwährend so abgekühlt erhielt, dafs sie sich nicht erwärmen konnte, so entstand, als er dieselbe mit schwefelsaurer Talkerde vermischte, ein Niederschlag, der in der Wärme klebrig und terpenthinartig wurde, und dann zu einer glasartigen Masse eintrocknete. In kaltem Wasser war er auflöslich, setzte sich aber wieder als terpenthinartige Masse ab, sobald die

Flüssigkeit, bis nahe zum Kochen erhitzt wurde. Es ist dies im Allgemeinen ein Character derjenigen phosphorsauren Salze, welche die Base mit  $1\frac{1}{2}$  mal so viel Säure, als in dem neutralen, verbunden enthalten, und findet mit den Salzen von Talkerde; Baryterde und Silberoxyd statt. Nach Wach's Analyse gab dieses Salz 14,4 Talkerde, 53,6 Phosphorsäure und 32 Glühverlust an Ammoniak und Wasser. Zufolge einer, aus Stromeyer's Idee von der verschiedenen Sättigungscapacität der beiden Phosphorsäuren entstandenen irrigen Annahme berechnet er die Zusammensetzung zu  $4\text{Mg} + \text{NH}^3 + 8\frac{1}{2}\ddot{\text{P}} + 18\text{H}$ ; allein es ist leicht einzusehen, daß das Salz aus einem Atom Sesquiphosphat von Talkerde, und einem Atom neutralem phosphorsauren Ammoniak mit 10 At. Wasser besteht,  $= \text{Mg}^3\ddot{\text{P}}^2 + \text{NH}^3\ddot{\text{P}} + 10\text{H}$ , was mit den gefundenen Zahlen recht gut übereinstimmt. — Wach beobachtete das schöne Verglimmungsphänomen des Paraphosphats; so lange dieses nicht geschehen war, gab das Salz mit salpetersaurem Silber gelbes phosphorsaures Silber; nach der Verglimmung war der Silber-Niederschlag weiß.

Uebrigens fand Wach, daß es ein basisches Doppelsalz von Arseniksäure, Talkerde und Ammoniak gibt, welches wie das basische Paraphosphat bereitet wird und analoge Eigenschaften und Zusammensetzung hat, nämlich  $\text{Mg}^2\text{NH}^3\ddot{\text{As}} + 14\text{H}$ .

Ein ähnliches Salz gab die Arseniksäure auch mit Talkerde. Um es zu bereiten, wurden gleiche Theile arseniksaures Ammoniak und Chlorammonium in Kalkwasser aufgelöst, und so lange mit Kalkwasser vermischt, als sich noch ein krystallinischer Niederschlag bildete, der sich noch nach 24

Stunden etwas vermehrte. Aus der Flüssigkeit krystallisirt es mehrentheils in kleinen sternförmigen Figuren, oder in treppenförmig über einander liegenden rhomboëdrischen Tafeln, die in der Luft verwitern. In Wasser ist es sehr schwer löslich und besteht aus  $\text{Ca}^2\text{NH}^3\text{As} + 14\text{H}$ . — Hat man eine Arseniksäure, die arsenige Säure enthält, so kann man, nach Wach's Beobachtung, den Gehalt der letzteren bestimmen, wenn man die Säure mit Kalkerde sättigt, das Salz in Salpetersäure auflöst und dann mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Es fällt dann das eben beschriebene basische Salz nieder, während die arsenigsaure Kalkerde im salpetersauren Ammoniak aufgelöst bleibt, woraus sich die arsenige Säure, mittelst eines Silbersalzes, niederschlagen läßt.

Scheidung von arsenik-saurer und arsenigsaurer Kalkerde.

Einer der Charactere, welche die Phosphorsäure von der metamorphischen Säure wesentlich unterscheiden, ist die mangelnde Eigenschaft der letzteren, mit Silberoxyd ein neutrales Salz zu bilden; ein Umstand, der gerade Clarke zur Entdeckung der Verschiedenheit der beiden Natron-Phosphate Veranlassung gab. Stromeyer \*), indem er durch Analysen dieser Salze das Verhältniß zu ermitteln suchte, glaubte zu finden, daß sich diese Säuren characteristisch durch eine verschiedene Sättigungscapacität von einander unterscheiden, welche, in Folge kleiner Unrichtigkeiten in den analytischen Resultaten, so ausfiel, daß 100 Th. Phosphorsäure 306,338 Th. Silberoxyd, und 100 Th. Paraphosphorsäure 504,412 Silberoxyd sättigen, d. h. daß die Quantität Basis, welche die eine sättigte, sich zu der Quantität, welche von der anderen gesättigt

Phosphat und Paraphosphat von Silber.

\*) Jahrb. d. Chem. Ph. 1830. I. 135.

wird, wie  $1:1\frac{1}{2}$  verhalte. Dabei hatte jedoch Stromeyer nicht bedacht, daß beim Glühen das Natronphosphat vom Paraphosphat in das Phosphat, ohne Aenderung im Sättigungsverhältniß, übergeht, und daß eigentlich  $\frac{2}{3}$  vom Natron hätten frei werden müssen. Hefs \*) machte sogleich darauf aufmerksam, daß Stromeyer's analytische Resultate wenig vom Verhältniß im neutralen und basischen phosphorsauren Silber,  $= 1:1\frac{1}{2}$ , abwichen. Bei den Versuchen, die ich auf Veranlassung der bei der Analyse der Traubensäure erhaltenen Resultate anstellte, glaubte ich auch das Verhalten der Silbersalze prüfen zu müssen \*\*). Ich fand dann, daß die Phosphorsäure 3 verschiedene Verbindungen mit Silberoxyd gibt, ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein neutrales Phosphat. Das erstere dieser Salze erhält man, wenn man mit einer Auflösung von frisch geglühter Phosphorsäure salpetersaures Silberoxyd fällt. Es ist ein weißes Pulver, welches beim Auswaschen langsam zersetzt wird. Bei  $+100^{\circ}$  erweicht es, backt zusammen, und etwas darüber fließt es zu einer wasserklaren Masse, die nach dem Erkalten und Erstarren zerspringt und wie Glas aussieht. Seine Zusammensetzung wird durch  $\text{Ag}_3\text{P}$  ausgedrückt. Das zweite entsteht, wenn das vorhergehende, noch feucht, in warmes Wasser gelegt, und damit, unter beständigem Umrühren, allmählig bis zum Kochen erhitzt wird. Es klebt dabei zu einer terpenthinartigen Masse zusammen. Für sich schmilzt es viel schwerer als das vorhergehende. Seine Zusammensetzung ist  $\text{Ag}^3\text{P}^2$ . — Das neutrale Phosphat

---

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 71.

\*\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. ●

entsteht, wenn man das Natronphosphat mit einem Silbersalz fällt, welches vor der Auflösung geschmolzen war, und also keinen Ueberschuß an Salpetersäure enthält. Es ist nicht wie das vorübergehende nach dem Schmelzen klar, sondern unklar, emailartig. Seine Zusammensetzung ist  $\text{Ag}^2 \text{P}$ . Das gelbe Silber-Paraphosphat ist, nach den schon vor längerer Zeit von mir darüber angestellten Analysen,  $= \text{Ag}^3 \text{P}$ . — Ich versuchte auch, ob nicht neutrale oder saure Verbindungen von Silberoxyd mit Arseniksäure hervorzubringen seien; allein ohne Erfolg. Eine Auflösung von frisch glühend geschmolzenem arseniksauren Natron gibt mit salpetersaurem Silberoxyd eine braune Verbindung, die, nach einer damit angestellten Analyse,  $\text{Ag}^3 \text{As}$  ist. Da es mir möglich schien, daß schon die Auflösung selbst das Salz in ein Paraarseniat zu verwandeln vermöchte, so rieb ich das geschmolzene arseniksaure Natron zu Pulver, und übergoss und vermischte es mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; allein der gebildete Niederschlag war braun, wie vorher.

Persøz \*) hat verschiedene Verbindungen zwischen wasserfreien Chlortüren und Ammoniak beschrieben, und indem es ihm merkwürdig zu sein scheint, daß diese Verbindungen in bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, glaubt er durch diese Versuche den Beweis gefunden zu haben, daß das Chlor, wenn es sich mit brennbaren Körpern verbindet, gleich dem Sauerstoff Säuren bilde. Er untersuchte folgende Verbindungen.

Verbindungen der Chlorsäure mit Ammoniak.

*Chlorkiesel* mit *Ammoniak* ist eine weiße

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 315.



Masse, von der er sich ausdrückt: *qui résiste à la chaleur*. Es ist schwer einzusehen, ob darunter feuerbeständig zu verstehen sei, was sie ganz gewiß nicht ist. In 100 Th. besteht sie aus 62,441 Chlorkiesel und 37,559 Ammoniak. Nach Persoz's Berechnung besteht sie aus 1 Atom Chlorkiesel und 6 At. Ammoniak. Allein er nimmt das Atomgewicht des ersteren  $\frac{1}{3}$  von dem, was es nach der Formel  $\text{SiCl}^3$  ist, wie wir es annehmen, und das Atomgewicht des Ammoniaks zur Hälfte von dem, was es nach der Formel  $\text{NH}^3$  ist, und folglich zu  $\frac{1}{4}$ , was die Quantität Ammoniak wiegt, die in Verbindungen die Quantität einer anderen Basis ersetzt, die 1 Atom Sauerstoff enthält. Die Gründe zu dieser Berechnungsart hat Dumas in einigen seiner früheren Abhandlungen gegeben. Nach unserer Art zu rechnen, fällt die Atomzahl zu  $\text{SiCl}^3 + 9\text{NH}^3$  aus. Eine solche Zusammensetzung scheint nicht wahrscheinlich. Wenn man annehmen kann, daß sich das Resultat dem richtigen Verhältniß genähert habe, so wäre die Formel  $\text{SiCl}^3 + 4\text{NH}^3$ .

*Chloraluminium* mit *Ammoniak* = 72,36:27,61;  
die corrigirte Formel =  $\text{AlCl}^3 + 3\text{NH}^3$ .

*Arsenikchlorür* u. *Ammoniak* = 84,097:15,903;  
Formel  $\text{AsCl}^3 + 2\text{NH}^3$  oder  $\text{AsCl}^3 + \text{NH}^3$ .

*Phosphorchlorür* u. *Ammoniak* = 67,924:32,976  
=  $\text{P}^3\text{Cl}^3 + 4\text{NH}^3$ .

*Chlortitan* und *Ammoniak* = 65,86:34,14 =  $\text{TiCl}^2 + 3\text{NH}^3$ . Hier ist ausdrücklich hervorzuheben, daß die Rechnung nicht vollkommen mit dem Resultat übereinstimmt, wenn man nicht Dumas's beweislich weniger richtiges Atomgewicht des Titans der Berechnung zu Grund legt, in welchem Falle der Gehalt an Chlortitan zu 65,8 ausfällt. Dies beweist, daß entweder Dumas's Atomgewicht rich-

tig ist, oder das Persoz sein Resultat nach demjenigen Atomgewicht eingerichtet hat, zu dem er das größte Vertrauen hatte. Uebrigens stimmt Persoz's Versuch durchaus nicht mit dem von H. Rose im Jahresb. 1831, p. 153., angeführten überein.

*Zinnchlorid* und *Ammoniak* = 79,556 : 20,444  
 =  $\text{Sn Cl}^2 + 2\text{NH}^3$ . Rose fand nur halb so viel  
*Ammoniak* = 89,08 : 10,92. (A. a. O.)

*Antimonsuperchlorid* und *Ammoniak* = 74 : 26  
 =  $\text{Sb Cl}^3 + 3\text{NH}^3$ .

*Chromsuperchlorid* und *Ammoniak*, Mittelzahl  
 = 79,5 : 20,5, Formel =  $\text{Cr Cl}^3 + 2\text{NH}^3$ .

Persoz fand ferner, daß Chlorzink, Antimonchlorür, Zinnchlorür, die Chlorüre von Uran, Wismuth, Quecksilber und das Chlorid von Kupfer, die sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mit Ammoniak verbinden, sich damit beim Erwärmen vereinigen, und halb so viel Ammoniak aufnehmen, als erforderlich wäre, um mit dem Chlor Salmiak zu geben.

Ueber denselben Gegenstand hat H. Rose \*) Versuche angestellt, mit Resultaten, ähnlich denen von Persoz.

*Chlorcalcium* und *Ammoniak* = 100 : 118,96.  
 Die Formel wird  $\text{Ca Cl} + 4\text{NH}^3$ . Es dauert lange, ehe die Sättigung vollständig ist; die Verbindung ist pulverförmig und zu dem 20fachen Volum vom Salz aufgequollen; in Wasser vollkommen löslich. Beim gelinden Erhitzen entweicht das Ammoniak.

*Chlorstrontium* und *Ammoniak* = 100 : 84,52  
 =  $\text{Sr Cl} + 4\text{NH}^3$ .

*Chlornickel* - *Ammoniak* = 100 : 74,84 =  $\text{Ni Cl} + 3\text{NH}^3$ . Weis, mit einem schwachen Stich in's

---

\*) Poggendorff's Annal. XX. 154.

Violette; hinterläßt Nickeloxydhydrat ungelöst. Gibt beim Erhitzen etwas Salmiak und reducirtes Nickel; das meiste Ammoniak geht frei fort.

*Chlorkobalt-Ammoniak*  $= 100 : 52,43 = \text{Co Cl} + 2\text{NH}^3$ . Weiß, mit einem schwachen Stich in's Röthliche. Wasser bildet damit Salmiak und grünes Kobaltsuperoxyd.

*Chlorkupfer-Ammoniak*  $= 100 : 73,70 = \text{Cu Cl} + 3\text{NH}^3$ . Dunkelblau, stark aufgequollen, in Wasser löslich. Gibt beim Erhitzen Ammoniak, Salmiak und  $\text{Cu}^2 \text{Cl}$ .

*Chlorblei-Ammoniak*  $= 100 : 9,31 = \text{Pb Cl} + 3\text{NH}^3$ .

*Chlorsilber-Ammoniak*  $= 100 : 17,91 = \text{Ag Cl} + 3\text{NH}^3$ .

*Quecksilberchlorür-Ammoniak*  $= 100 : 7,38 = \text{Hg Cl} + \text{NH}^3$ . Schwarz, aber nach Austreibung des Ammoniaks wieder weiß werdend.

*Quecksilberchlorid-Ammoniak*  $= 100 : 6,80 = \text{Hg Cl} + \text{NH}^3$ . In Wasser unlöslich, unverändert sublimirbar. Wird von Kalihydrat nicht zersetzt, aber schwach gelblich.

*Antimonchlorür-Ammoniak*  $= 100 : 8,19 = \text{Sb Cl}^3 + \text{NH}^3$ . Entsteht, wenn man das geschmolzene Salz im Gas erkalten läßt. Fest, spröde, in der Luft nicht feucht werdend; verliert das Ammoniak beim Erhitzen.

*Chlorbaryum* und *Chlorstrontium* verbinden sich nicht mit Ammoniakgas.

*Quecksilberbromid-Ammoniak*  $= \text{Hg Br} + \text{NH}^3$ . Verhält sich wie das Chlorid-Doppelsalz.

*Quecksilberjodid-Ammoniak*  $= 100 : 7,01 = \text{Hg I} + \text{NH}^3$ . Weiß, verliert leicht sein Ammoniak und wird wieder roth.

*Quecksilbercyanid-Ammoniak*. Der Ammo-

niakgehalt wurde nicht mit Genauigkeit bestimmt. In Wasser löslich, zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassung des Cyanids.

Rose dehnte diese Versuche auch auf die Sauerstoffsalze aus, und fand, daß viele derselben mit den Haloïdsalzen die Eigenschaft gemein haben, in wasserfreiem Zustande Ammoniakgas in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, die jedoch für die verschiedenen Salze ebenfalls veränderlich sind, so daß man nicht von dem Absorptionsvermögen des einen Salzes auf das eines anderen schließen kann. Gleich den Ammoniak-Verbindungen der Haloïdsalze werden sie eben so von Wasser zersetzt, wie es mit der Auflösung des einfachen Salzes durch zugegebenes Ammoniak der Fall sein würde, und beim Erhitzen geben sie theils bloß Ammoniak, theils in Verbindung mit Producten des zersetzten Salzes, wie z. B. die meisten schwefelsauren Salze etwas schwefligsaures Ammoniak geben. Mehrere dieser Salze fand Rose in solchen Verhältnissen mit Ammoniak verbunden, daß sie in ganzen Atomzahlen nur nach einfachen Ammoniak-Atomen gerechnet werden können, nach denen folgende Angaben gemacht sind: schwefelsaures Manganoxydul nimmt auf 4, schwefelsaures Zinkoxyd 5, schwefelsaures Kupferoxyd 5, schwefelsaures Nickeloxyd 6, schwefelsaures Kobaltoxyd 6, schwefelsaures Kadmiumoxyd 6, schwefelsaures Silberoxyd 2, salpetersaures Silberoxyd 6. — Folgende Salze wurden versucht und nahmen kein Ammoniakgas auf: schwefelsaure Talkerde, salpetersaures Natron, salpetersaure Baryterde, phosphorsaures Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali.

Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Ammoniak.

Rose glaubt, man könne diese Verbindungen von Ammoniak mit Haloïdsalzen als Salze betrach-

ten, in denen das Ammoniak Basis, und das Haloid-salz Säure sei. Es möchte jedoch wenig passend sein, Chlorcalcium oder Chlorstrontium mit einer Säure zu vergleichen. Dagegen betrachtet er die Verbindungen der Sauerstoffsalze mit Ammoniak analog ihren Verbindungen mit Wasser. Ich sehe aber keinen hinreichenden Grund zu einer so verschiedenen Vergleichung. Das Ammoniak ist eine Basis und eine starke Basis, und ich finde keine Ursache, warum man diese Salze nicht für analog mit denjenigen betrachten soll, wo sich eine Basis zu einer vorher neutralen Verbindung addirt, und offenbar gehören sie zu der eigenen Klasse von Salzen, in deren Zusammensetzung das Ammoniak als solches, und nicht als ein Oxyd von Ammonium eingeht.

Beschreibung  
von Bromi-  
ren.

Berthelot \*) hat verschiedene Bromüre untersucht. *Bromstrontium* krystallisirt in langen Nadeln, verwiltet in trockner Luft, und ist ohne Zersetzung schmelzbar. *Bromaluminium* krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen Gruppen feiner und kurzer Nadeln. In der Luft zerfließt es, und gibt beim Glühen Bromwasserstoffsäure und Thonerde, *Bromberyllium* krystallisirt äußerst schwierig und zerfließt in der Luft. *Bromzirkonium* bildet unregelmäßige Krystallkörner; beide werden in der Hitze zersetzt. *Ceriumbromür* krystallisirt nicht und zerfließt, schmilzt, bei abgekühlter Luft, ohne Zersetzung, gibt aber bei Luftzutritt ein in Wasser unlösliches basisches Bromür. *Manganbromür* ist zerfließlich, kann aber in kleinen, weißen Krystallen erhalten werden, wenn man eine sehr concentrirte warme Auflösung erkalten

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 649.

läßt. Bei abgehaltener Luft geschmolzen, wird es nach dem Erkalten weiß, mit einem Stich in's Rothe. Bei Luftzutritt wird es im Schmelzen vollkommen zersetzt. Bei den Versuchen mit den Brom-Verbindungen des Eisens unterschied Berthelot nicht richtig zwischen Bromür und Bromid. *Bromkobalt* ist zerfließlich. Eine verdünnte Lösung ist roth, eine concentrirte violett, und das wasserfreie Salz, welches in der Weißglühhitze schmilzt, ist grün. *Bromnickel* krystallisirt in schmutzig weißen Nadeln und wird in der Luft feucht. Bei voller Glühhitze sublimirt sich das trockne Salz in gelben, glänzenden Schuppen, die nun, ganz wie Chlornickel, in Wasser schwer löslich sind. Findet bei der Sublimation Luftzutritt statt, so wird es zersetzt. *Bromzink* ist farblos, zerfließlich, und kann in einer krystallinischen Masse erhalten werden; schmilzt in der Rothglühhitze zu einem farblosen Liquidum und sublimirt sich bei etwas höherer Temperatur. *Bromkadmium* krystallisirt aus einer warmen concentrirten Auflösung in langen, verwitternden Nadeln. Es schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, trocknet dann ein, schmilzt hierauf wieder und sublimirt sich bei anfangendem Glühen ohne Rückstand. *Uranbromid* krystallisirt in gelben, platten, zerfließlichen Nadeln, die, nach Austreibung ihres Krystallwassers, orangeroth werden. Das *Kupferbromid* verhält sich sowohl im Aeufseren, als in seinen übrigen Verhältnissen, wie das Chlorid. Das *Kupferbromür* erhält man durch Erhitzen des Bromids, wobei Brom entweicht und das schmelzbare Bromür zurückbleibt. Auch entsteht es, wenn man gasförmiges Brom über glühendes Kupfer streichen läßt, welches dasselbe sogleich absorbirt. In einem Glasgefäße soll sich das Bromür ohne Veränderung stark erhitzen lassen,

aber in einem offenen Platintiegel soll es sich verflüchtigen und die Flamme dabei grün färben, mit Zurücklassung von nur wenigem Kupferoxyd. Diese Angabe wäre näher zu prüfen. Von Schwefelsäure wird es selbst nicht im Kochen angegriffen, von Salzsäure wird es aufgelöst. *Bromchrom* ist grün und im Wasser löslich. Von diesen Brom-Verbindungen sind die mit Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium und Eisen, in Alkohol und Aether löslich.

Entdeckung  
von Chlor in  
Bromüren.

Berthelot \*) hat gefunden, daß eine Auflösung von Quecksilberbromid durch chromsaures Kali nicht gefällt wird, was dagegen mit dem Chlorid der Fall ist. Diesen Umstand benutzt er auf folgende Weise zur Entdeckung eines Chlorgehalts in Bromüren. Das Bromür wird in trockner Gestalt mit trockenem schwefelsauren Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd (?) gemengt, und zur Sublimation von Quecksilberchlorid und Bromid erhitzt. Wird nun das herausgenommene Sublimat mit einer Lösung von chromsaurem Kali bestrichen, so bekommt es, wenn es Chlorid enthält, hier und da rothe Punkte. Auf nassem Wege fällt er die Auflösung des Bromürs mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einem Gemenge von Brom und Wasser auf, und prüft, ob mit chromsaurem Kali ein Niederschlag entsteht. Es wäre zu versuchen, ob man nicht von einem Chlorür, wenn es eine kleine Menge Bromür enthält, nach demselben Plane zuletzt einen unausgefällten Quecksilbergehalt erhielte, der entweder nach der Eintrocknung des Salzes sublimirt, oder aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoff ge-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 108.

fällt werden könnte, und dadurch ein Mittel zur genauen Bestimmung eines Bromgehalts abgäbe.

Brandes \*) hat gezeigt, daß, wenn es sich darum handelt, ein Gemenge von Chlorür und Jodür quantitativ zu analysiren, der Niederschlag mit Quecksilberchlorid eine ausgezeichnete Stelle einnimmt, da ein Gemenge von 1 Gran Jodkalium mit 5 Gran Kochsalz, in 6000 Gran Wasser aufgelöst, eine deutlich rothe Trübung gibt; in 10000 Gran Wasser aufgelöst, ist keine Reaction mehr sichtbar. Ungefähr eben so empfindlich ist auch Bleizucker; allein der Niederschlag aus einem Gemenge von Chlorür und Jodür ist ein Gemenge von zwei basischen Salzen, wobei jedoch das Chlorür allein keine Reaction gibt, wenn man 1 Th. Salz in mehr als 250 bis 300 Th. Wasser auflöst.

Entdeckung  
von Jod in  
Chlorüren.

Winckler und Schweinsberg \*\*) haben Chlorigsaure  
Versuche und Ansichten über die Natur des Chlor-  
kalks oder der Verbindung, die durch Sättigung  
von Kalkhydrat mit Chlorgas entsteht, mitgetheilt.  
Sie ziehen daraus den Schluss, die richtige Ansicht von der Natur dieser Verbindung sei die vor einiger Zeit von Raab geäußerte, daß sie nämlich eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumsuperoxyd sei, welches beim Bleichen reducirt werde. Von allen Hypothesen über die Natur dieser Verbindung ist diese die einzige, deren Unrichtigkeit positiv und leicht zu beweisen ist; denn Calciumsuperoxyd, mit Salzsäure vermischt, gibt niemals Chlor, sondern Wasserstoffsuperoxyd; Chlorkalk dagegen entwickelt damit Chlor in Menge.

\*) Dessen Archiv. XXXIII. 256.

\*\*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 67 u. 81.



Verbindun-  
gen zwischen  
Salzen auf  
trocknem  
Wege.

Berthier \*) hat die im Jahresb. 1830, p. 150., erwähnten Versuche, durch Schmelzen Salze zu vereinigen, die sich auf nassem Wege entweder nicht verbinden, oder sich gegenseitig zersetzen, fortgesetzt. Flußspath, mit einer gleichen Atomzahl schwefelsaurem Baryt zusammengeschmolzen, schmolz nicht vollkommen und war nach dem Erkalten sehr krystallinisch. Mit der halben Anzahl wurde die Masse flüssig, und im Bruch etwas krystallinisch, schwach durchscheinend. Flußspath schmolz leicht mit der halben, gleichen und doppelten Atomenzahl Gyps zusammen, aber nicht vollständig mit der vierfachen Anzahl. Zu gleicher Atomenzahl schmolz die Masse am leichtesten und wurde im Bruch sehr krystallinisch. Eben so leicht schmolz Flußspath mit einer gleichen, doppelten und 4fachen Atomenzahl schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Ein Zusatz von etwas Kalkerde beeinträchtigte nicht die Flüssigkeit der Masse, weil das Bleioxyd, welches dabei abgeschieden wurde, mit der Masse zusammenschmolz. Ein Gemenge von Flußspath mit allen drei Sulfaten schmolz sehr leicht. Flußspath und schwefelsaures Kupferoxyd, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen in der Glühhitze zusammen, und geben nach dem Erstarren eine blaß ziegelrothe, im Bruch stark krystallinische Masse, aus der Wasser das Kupfersalz auflöst. Bei einem höheren Hitzgrade wird das Kupfersalz unter Entweichung von Schwefelsäure zersetzt, und es bleibt ein Gemenge von Flußspath und Kupferoxyd zurück. Auch mit schwefelsaurem Eisenoxyd schmilzt Flußspath leicht zusammen, wiewohl gleich darauf das Eisensalz seine Säure zu verlieren anfängt. Es schmilzt ferner mit der halben

und

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 296.

und gleichen Atomenzahl schwefelsauren Natrons zusammen, und auch mit Borax. Die Chlorüre von Natrium, Baryum und Blei können, jedes für sich, mit gleichen Atomgewichten schwefelsauren Natrons, Bleioxyds und Baryterde zusammenschmelzen; Chlorcalcium mit Gyps zu gleichen Atomzahlen, und mehrere dieser Gemische schmelzen wieder unter einander zusammen.

Aber nicht allein diese Salze lassen sich zu klaren Flüssigkeiten zusammenschmelzen, auch Schwefelbasen vereinigen sich im Schmelzen mit Sauerstoffsalzen; so z. B. schmolz Schwefelnatrium mit einem gleichen Atomgewicht schwefelsaurer Baryterde, und umgekehrt, Schwefelbaryum mit schwefelsaurem Natron zusammen. Schwefelbaryum und schwefelsaurer Baryt verbanden sich nicht. Ferner schmelzen zusammen Fluortüre mit Chlorüren; gleiche Atomzahlen von Fluorcalcium und Schwefelcalcium, von Fluorbaryum und Schwefelcalcium schmelzen zusammen, werden aber nicht völlig flüssig. Nach dem Erkalten bekommt die Masse eine Kaffeefarbe und blättrigen Bruch. Dieselbe bekommt man durch Zusammenschmelzen von schwefelsauren Salzen mit Fluorüren und Kohle. Fluorcalcium mit der gleichen Atomenzahl Gyps im Kohlentiegel zusammengeschmolzen, gibt eine farblose krystallinische Masse, in der Schwefelcalcium enthalten ist. Indefs läßt sich Flusspath nicht mit den Schwefelverbindungen der eigentlich sogenannten Metalle zusammenschmelzen. Chlorbaryum und Schwefelbaryum, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen zu einer rothen Masse zusammen. Mit dem doppelten Atomgewicht der Schwefelbase schmolz die Masse nicht vollständig.

Mit diesen Versuchen wurde beabsichtigt, zu

untersuchen, auf welche Weise diese Körper in den Schlacken enthalten sind, und Berthier zog aus seinen Versuchen das Resultat, daß mehrere dieser Gemische geeignet seien zum Giessen von Statuen, Basreliefs, Vasen und anderen Zierathen, die an Unvergänglichkeit mit Marmor wetteifern, und Sculpturarbeit in Stein vollkommen gleichen würden. Als Massen der Art schlägt er vor:

a) 80 Th. wasserfreien Gyps und 20 Th. Flusspath.

b) 70 Th. schwefelsaurer Baryt und 30 Th. Flusspath.

c) 90 Th. schwefelsaures Blei und 10 Th. Flusspath.

d) 25 Th. gebrannten Gyps, 20 Th. schwefelsauren Baryt, 40 Th. schwefelsaures Bleioxyd und 15 Th. Flusspath \*).

Saures  
schwefelsau-  
res Kali.

Wenn man, nach Mitscherlich \*\*), Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali in richtigem Verhältniß zu einem sauren Salze zusammenschmilzt, so verbindet sich wasserhaltige Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali, und ist dieses Salz nun als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Wasser mit schwefelsaurem Kali zu betrachten, bestehend aus 34,61 Kali, 58,80 Schwefelsäure und 6,59 Wasser. Dieses Wasser läßt die Säure beim Erhitzen nicht eher fahren, als in dem Augenblicke, wo das Salz von der Hitze zersetzt wird. Dieses Verhalten war es,

\*) Zufolge von Versuchen, die Hr. Geheimeberggrath Friek nach diesen Vorschriften in ziemlich großem Maassstabe angestellt hat, scheinen diese Gemische keinesweges zu der von Berthier vorgeschlagenen Anwendung tauglich zu sein. (Verhandlungen des Vereins zur Beförd. d. Gewerbflusses in Preussen. 1831. Sept. u. Oct.) W.

\*\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

welches zu der schönen Erklärung des Vorgangs bei der Destillation der Schwefelsäure, deren ich schon oben erwähnte, Veranlassung gab. Es geht daraus ferner hervor, daß man durch Destillation von saurem schwefelsauren Kali keine wasserfreie Schwefelsäure erhalten kann, sondern daß, da ein Theil der Säure in Sauerstoffgas und schweflige Säure zersetzt wird, der unzersetzt überdestillirende Theil Säure wasserhaltiger als gewöhnliche Schwefelsäure sein muß. In diesem Falle verhält sich das saure schwefelsaure Kali ganz anders, wie das saure Natronsalz, welches wasserfreie Schwefelsäure in Menge gibt.

Mitscherlich \*) hat die Krystallform und Winkel der vier isomorphen Salze des schwefelsauren, selensauren und chromsauren Kali's, ohne Wasser, und des schwefelsauren Ammoniaks mit 2 Atomen Wasser näher untersucht. In Betreff der Einzelheiten dieser Beschreibung muß ich auf Mitscherlich's Abhandlung verweisen, von der ich hier nur den Schluss anführen will: „Daß selen-saures, schwefelsaures und chromsaures Kali isomorph sind, hat darin seinen Grund, daß sie aus einer gleichen Anzahl Atomen zusammengesetzt sind. Daß auch schwefelsaures Ammoniak hierher gehört, folgt jedoch nicht allein daraus, daß es die beschriebene Krystallform hat, was für zufällig gehalten werden könnte, sondern es wird besonders dadurch erwiesen, daß das Ammoniak mit 2 Atomen Wasser in schwefelsauren Doppelsalzen, welche die Form der Kalisalze haben, das Kali vertritt; auch bilden selbst andere Säuren isomorphe Salze mit Kali und Ammoniak. Daß das Ammoniak, mit 2 Atomen

Isomorphe  
Kalisalze.

\*) A. a. O. pag. 168.

Wasser verbunden, mit Kali isomorph ist, oder was dasselbe ist, daß die Form, worin Kali krystallisiert, auch dadurch entstehen kann, daß sich ein Ammoniakkry stall mit zwei Wasserkry stallen zusammenlegt, ist eine Thatsache, die einen neuen Weg für Forschungen eröffnet, der uns weiter führen wird, als die Resultate, die aus der Isomorphie derjenigen Körper hervorgehen, bei denen die Atomen-Anzahl der einfachen Bestandtheile gleich ist. Solcher Beispiele von isomorphen Körpern (in denen die Atomen-Anzahl der Elemente nicht gleich ist) gibt es sehr viele. Salpetersaures Natron ist isomorph den kohlensauren Salzen von Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd. Dagegen ist salpetersaures Kali isomorph mit den kohlensauren Salzen von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und mit dem kohlensauren Kalk im Arragonit, woraus folgen würde, daß sich in dieser Hinsicht salpetersaures Natron zu salpetersaurem Kali verhielte wie Kalkspath zu Arragonit, so daß auch Kali und Natron isomorph sein würden, wovon man jedoch noch kein Beispiel hat, weder bei künstlichen noch natürlichen Verbindungen, wenn man diejenigen ausnimmt, die zum regulären System gehören. Die große Anzahl von Verbindungen, deren Kry stallformen zum regulären System gehören, kann man ebenfalls, ungeachtet ihrer verschiedenartigsten Zusammensetzung, zu den Beispielen dieser Klasse von isomorphen Körpern rechnen. Diese Klasse ist von großem Interesse, weil sie uns zur Auflösung eines wichtigen Problems näher führt, nämlich, wie man aus den Formen zweier Körper die Form der Verbindung herleiten und berechnen kann, welche sie mit einander bilden.“ Möge Gesundheit und Lebenszeit diesem vorzüglichen Naturforscher ge-

alten, die Geheimnisse der Natur in diesem wichtigen Bereiche, das er bisher allein und mit so glücklichem Erfolge betreten hat, recht weit zu enthüllen.

Serullas \*) hat mehrere Verbindungen von Jodsaures Kali in mehreren Sättigungsstufen. Säure mit Kali entdeckt und analysirt. Setzt zu einer Auflösung von Chlorjod in Wasser kohlensaures oder kohlensaures Kali, mit der Vorsicht, daß nicht alle Säure gesättigt wird, so erstarrt sich die Flüssigkeit, und nach dem Erkalten fällt sich aus ihr ein Doppelsalz von eigener Zusammensetzung ab; es besteht nämlich aus 1 Atom Chlorkalium, verbunden mit 1 Atom zweifach jodsaures Kali =  $KCl + KJ_2$ . Dieses Salz entsteht, wenn die beiden Salze, woraus es besteht, miteinander vermischt und abgedampft werden, in welchem Falle jedes für sich krystallisirt. Allein man erhält es, wenn man zu einer Auflösung von kohlensaurem Kali Salzsäure mischt. Wird zur Bereitung dieses Salzes ein so verdünntes Gemische genommen, daß es sich nicht sogleich ausscheidet, und stehen gelassen, so krystallisirt es bald entweder in durchsichtigen Tafeln oder sechsseitigen Prismen. Gewöhnlich bildet es gerade Prismen mit rhombischer Basis, deren Kanten durch Flächen begrenzt sind, welche den Krystall mit einer vierseitigen Pyramide zuspitzen. In der Luft verlieren sie ihre Durchsichtigkeit. Zur Auflösung brauchen sie 18 bis 20 Th. Wassers von  $+15^\circ$ . Die Lösung röthet das Lackmuspapier. Geschieht diese Auflösung in der Wärme, so wird das Salz zerlegt, und es krystallisirt alsdann zuerst zweifach jodsaures Kali und nachher Chlorkalium. Ersteres bildet gerade Prismen mit rhombischer Basis und

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 113.

dietrischer Zuspitzung. Es ist weit schwerer löslich als das Doppelsalz, und braucht bei  $+15^{\circ}$  75 Th. Wasser zur Auflösung.

Wird eine warme gesättigte und neutrale Auflösung von jodsaurem Kali mit einer Säure in einiger Menge versetzt, sei es Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, und bei einer Temperatur von  $+25^{\circ}$  langsam verdunsten gelassen, so erhält man bald rhomboëdrische Krystalle von vorzüglicher Regelmäßigkeit und vollkommener Durchsichtigkeit. Sie sind dreifach jodsaures Kali  $= \text{KI}^3$ ; es braucht 25 Th. Wasser von  $+15^{\circ}$  zur Auflösung, und nimmt nach längerer Aufbewahrung allmählig eine röthliche Farbe an. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man das neutrale in einem hinlänglichen Ueberschuß einer warmen Auflösung von Jodsäure auflöst.

Wenn die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung von jodsaurem Kali mit Schwefelsäure das eben erwähnte Salz abgesetzt hat, abgedampft wird, so erhält man daraus sehr regelmäßige Krystalle eines Doppelsalzes, welches aus  $\text{KI}^2 + \text{K}^2\text{S}^2$  besteht, und welches beim Glühen Jod und Sauerstoffgas liefert, und reines, neutrales schwefelsaures Kali zurückläßt.

Mit jodsaurem Natron wurden weder saure noch Doppelsalze erhalten; hierauf gründet sich die oben angeführte leichte Darstellungs-Methode von Jodsäure.

Cyanursaures  
Kali.

In Betreff des *cyanursauren* Kali's bemerken Liebig und Wöhler \*), daß das aus reiner wässriger Auflösung anschießende Salz stets *zweifach*

\*) Poggendorff's Annal. XX. 377.

*cyanursaures* ist. In Wasser ist es sehr schwer löslich, und krystallisirt in glänzenden Würfeln. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt Cyanursäure und ein weißes, in Wasser unlösliches Sublimat, unter Zurücklassung von cyansaurem Kali. Das neutrale erhält man durch Auflösung von Cyanursäure in kaustischem Kali und Fällung der Lösung mit Alkohol, wobei es sich in Gestalt feiner, weißer Krystallnadeln abscheidet. Bei der Destillation gibt es kohlen-saures Ammoniak und hinterläßt cyansaures Kali. Durch Auflösung in Wasser wird es in Kalihydrat und zweifach cyanursaures Kali zersetzt, welches nachher herauskrystallisirt.

Emmet \*) hat eine schwerlösliche Verbindung von Jodkalium mit arseniger Säure entdeckt, die sich in Gestalt eines weißen Pulvers abscheidet, wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Kali mit Jod, oder eine Lösung von arseniger Säure mit Jodkalium versetzt. Der Gehalt an arseniger Säure braucht dabei nicht auf 2 p. C. vom Gewicht der Flüssigkeit zu gehen. 100 Th. kochendes Wasser lösen 5 Theile dieser Verbindung auf, wovon sich beim Erkalten fast wieder die Hälfte absetzt. Bei einer Temperatur von ungefähr 330° wird sie zersetzt. Nach Emmet besteht sie aus 63,3 p. C. arseniger Säure und 36,7 p. C. Jodkalium. Ein bestimmtes Verhältniß fehlt indessen hierbei. Jedenfalls verdient diese Verbindung eine nähere Untersuchung.

Verh. von  
Jodkalium mit  
arseniger  
Säure.

Sowohl in der Gegend von Sézanne, Dep. la Marne, als auch zu Paris hat man eigene, sehr ernsthafte Krankheits-Zufälle entstehen sehen, deren Ursache anfangs nicht bekannt war, von denen es

Arsenikhaltiges Kochsalz.

\*) Silliman's Journal, XVII. 349.



sich aber nachher ergab, daß sie von dem Gebrauche einer Kochsalzsorte herrührten, worin bei der desfalls angestellten Untersuchung nicht allein ein ungewöhnlicher Gehalt an Jodnatrium, sondern auch ein Gehalt an arseniger Säure gefunden wurde, der bis zu  $\frac{1}{4}$  Gran auf die Unze ging. Die erstere dieser Einmengungen schrieb man einer betrügerischen Beimengung von solchem Kochsalze zu, welches aus der Mutterlauge von der Sodabereitung aus Varec gewonnen wird, und welches Jodnatrium enthält, und der Arsenikgehalt wurde anfänglich einem arsenikhaltigen Kochsalze zugeschrieben, welches die Gerber mit ausländischen Häuten bekommen sollen; allein es zeigte sich bald, daß die Gerber ihr Salz selbst kaufen, und noch dazu anderes einkaufen. Man fand dann, daß das Kochsalz auch mit Gyps verfälscht zu werden pflegt, der von den Gypshändlern unter dem Namen Soude à melanger au sel verkauft wird \*). Allein gepulverter Gyps wird auch von diesen Händlern, aus unbekannten Gründen, sehr oft mit etwas weißem Arsenik vermischt. Man vermuthet, daß durch einen Mißgriff eine Portion des letzteren Gemenges als Verfälschungsmaterie des Kochsalzes verkauft worden sei.

Phosphors.  
Natron-Lithion.

In Betreff der Löslichkeit des phosphorsauren Natron-Lithions hat Brandes \*\*) gefunden, daß 1 Th. dieses Salzes bei  $+15^{\circ}$  1396 Th. Wassers, bei  $+60^{\circ}$  1233 Th., und bei  $+100^{\circ}$  951 Th. bedarf.

Zusammensetzung des  
Glases.

Dumas \*\*\*)) hat eine Untersuchung über verschiedene der gewöhnlicheren Glassorten mitgetheilt.

\*) Journal de Ch. medic., VI. 458.

\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, II. 350.

\*\*\*)) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 144.

Das allgemeine Resultat davon ist, daß der größere Theil der Glassorten aus Quadrisilicaten von Kalkerde und Kali besteht, oder von Kalkerde und Natron, in veränderlichen relativen Proportionen, und in der Regel mehr oder weniger gemengt mit Trisilicat von Thonerde, welche letztere theils von dem Kieselsand und Feldspath, hauptsächlich aber von den Glashäfen herrührt, worin das Glas geschmolzen wird. Diesen Thonerdegehalt fand er zwischen 10 und 2 Procent variirend. In diesen Glasarten beträgt der Gehalt der Kieselerde 68 bis 69 Procent. Quadrisilicate von Kali und Kalk mit wahrscheinlich zufälligen Einmengungen von Trisilicat von Thonerde sind: böhmisches Glas und Crown-glas. Quadrisilicat von Kalk und Natron sind das französische Fenster- und Spiegelglas. Das Bou-teillenglas dagegen besteht aus Bisilicat von Kalkerde (als Hauptbestandtheil), Thonerde, Eisenoxyd-Oxydul und Kali, welches letztere die geringste Menge ausmacht. Der Kieselerdegehalt darin beträgt ungefähr 50 p. C.

Sogenanntes Krystallglas ist aus Silicaten von Bleioxyd und Kali, mit oder ohne Kalk, zusammengesetzt; aber die Kieselerde darin enthält 6,8, bis 12mal den Sauerstoff der Basen. Sie enthalten keine Thonerde, wenigstens fanden sie weder Dumas noch Berthier darin. Flintglas ist Quadrisilicat von Kali und Bleioxyd, und die Analyse zeigte, daß es ziemlich genau 2 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd enthielt. Straß scheint 1 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd zu enthalten.

Eine ähnliche Untersuchung ist von Berthier \*)

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 433.

angestellt worden; allein, wie fast a priori zu erwarten war, fand er die Zusammensetzung des Glases weniger genau mit bestimmten Atom-Verhältnissen übereinkommend, sondern variirend, wie es die gewöhnlichen, nicht nach theoretischen Principien gemachten Fabrications-Vorschriften vermuthen lassen. In sogenanntem weissen Glas fand er 69 bis 73 p. C. Kieselerde, Kalk und Kali oder Natron, oder beide, nebst  $\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{2}{3}$  p. C. Thonerde. Im halbgrünen Glas war der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Basen wie 6:1, 5:1, 7:2 und 3:1. Im Bouteillenglas war das Verhältniß fast allgemein wie 5:1, und der Kieselerdegehalt 59,6 bis 60,4. Krystallglas fand er zusammengesetzt aus  $KS^8 + 2PS^8$ , worin  $P$  Bleioxyd und die Exponentenzahlen die Sauerstoffmultipeln bedeuten. Diese, von einem geübten, und genauen Analytiker erhaltenen Resultate zeigen, daß die von Dumas angegebenen theoretischen Resultate nicht als allgemein geltend betrachtet werden können, sondern nur auf die von ihm untersuchten Fälle anwendbar sind, wobei jedoch der Unterschied zwischen beiden von 9 p. C. Kieselerde im Bouteillenglas bemerkenswerth ist.

Faraday \*) hat ebenfalls eine ausführliche Untersuchung über Glas angestellt; allein in der doppelten Absicht, ein Glas zu erhalten, welches zugleich vollkommen homogen und frei von Streifen und Schlieren ist, und dabei ein hinlänglich großes Strahlenbrechungs-Vermögen besitzt. Diese Streifen und Schlieren, hauptsächlich für optische Gläser ein so unangenehmer Fehler, kann man vollkommen mit den Streifen vergleichen, die entstehen, wenn man

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 85.

einen zuckerhaltigen Brantwein mit Wasser vermischt. Würde dieses Gemisch im Augenblick erstarren, so würde die Masse in dieser Hinsicht dasselbe Verhalten wie Glas zeigen. Es rührt dies also davon her, daß zwei flüssige Körper von ungleicher strahlenbrechender Kraft nicht gleichförmig mit einander vermischt werden, was bei dem Glase Schwierigkeiten hat, da es sich nur in syrupartigem Fluß befindet, und dabei unauflöslich vom Tiegel auflöst, also niemals gleichförmig gemischt erhalten werden kann. Diesen Mißstand hat Faraday dadurch gehoben, daß er das Glas in Platin schmilzt, und die nöthige strahlenbrechende Kraft erhält er durch Anwendung von Bleioxyd, Borsäure und Kieselerde, alle in hohem Grade von Reinheit, als den Materialien, woraus das Glas zusammengeschmolzen wird. Ich berühre diesen Gegenstand nicht weiter, da er im Uebrigen rein, technisch ist.

Dumas \*) hat die Zersetzungs-Producte von der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks untersucht, und gefunden, daß dabei erhalten wird: zuerst Wasser, darauf Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, eine feste krystallinische, grauweiße Masse zu ungefähr 4 bis 5 Procent vom Gewicht des angewandten Salzes, und als Rückstand eine geringe Menge einer leichten Kohle. Die grauweiße Masse ist ein früher nicht bekannt gewesener Körper, den Dumas *Oxamid* genannt hat, aus den Anfangsbuchstaben der Wörter Oxalsäure, und Ammoniak. — Nach dem Herausnehmen zeigt das Oxamid hier und da braune Flecken, die von einer moderartigen, stickstoffhaltigen Substanz herrühren. Es wird zu Pulver ge-

Zersetzung  
des oxals.  
Ammoniaks  
durch Destil-  
lation.

Oxamid.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 129.

rieben und gut ausgewaschen, und bildet dann ein schmutzig weisses Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, und weder sauer noch alkalisch reagirt. Es ist flüchtig und lässt sich in einem offenen Gefässe leicht sublimiren, indem es sich als eine verworren krystallinische Masse oder in Pulverform absetzt. In einer Retorte sublimirt, wird es grosentheils zersetzt und hinterlässt eine voluminöse und leichte Kohle. In Wasser ist es wenig auflöslich. Kochendes Wasser nimmt etwas auf, welches sich aber beim Erkalten in Flocken absetzt, die eine verworrene Krystallisation zeigen. Mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, entwickelt es ein Gasgemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, und die Schwefelsäure enthält alsdann Ammoniak. Mit kaustischem Kali digerirt, gibt es Ammoniakgas, und das Kali verbindet sich mit Oxalsäure, aber nicht mit einer Spur von Kohlensäure. Es enthält Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wie im Cyan, wie es auch bei dem oxalsauren Ammoniak der Fall ist. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd fand Dumas, dass 100 Th. Oxamid 26,95 Kohlenstoff und 31,67 Stickstoff enthalten. Den Sauerstoff berechnete er aus der Menge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, die durch Schwefelsäure aus einer gewissen Menge Oxamid entwickelt wurden, und den Wasserstoff aus dem Ammoniak, das bei der Zersetzung mit Kali erhalten wurde. Diese Methode, die Dumas tout à fait rigoureuse nennt, gab 54,7 Sauerstoff und 6,3 Wasserstoff, wovon 19,62 Th. Wasser abgezogen werden müssen, welche bei Einwirkung der Säure und des Alkali's vom Oxamid zersetzt wurden, worauf denn 36,79 Sauerstoff und 4,54 Wasserstoff bleiben. Hiernach entsteht die

Formel  $\text{NH}^2\text{CO}^2$ . Da verwittertes oxalsaures Ammoniak  $= \text{NH}^4\ddot{\text{O}}$  oder  $\text{NH}^3\ddot{\text{C}} + \text{H}$  ist, so ist es klar, daß das Oxamid, durch Hinzufügung von 2 At. Wasser, in oxalsaures Ammoniak verwandelt werden könnte. Dumas stellt mehrere Ansichten auf, wie die Bestandtheile im Oxamid zu binären Verbindungen zusammengepaart gedacht werden können; ich übergehe sie und verweise im Uebrigen auf den später folgenden Artikel Harnstoff in diesem Bericht.

De Saussure \*) hat die Löslichkeit des künstlich dargestellten kohlensauren Baryts untersucht und gefunden, daß bei  $+20^\circ$  bis  $25^\circ$  10000 Th. Wasser 2,4 Th. kohlensaure Baryterde auflösen.

Löslichkeit  
des kohlen-  
sauren Baryts  
in Wasser.

Brandes \*\*) hat die Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde in Wasser untersucht; nach ihm braucht sie bei  $+12^\circ$  15029 Th. Wassers zur Auflösung, aber bei  $+100^\circ$  nur 3544 Th. — Andrews \*\*\*) fand, daß sich 1 Th. schwefelsaure Strontianerde in 3600 Th. reinen Wassers auflöst. Dies stimmt mit Brandes's Angabe für  $100^\circ$  überein, und scheint anzudeuten, daß bei einer niedrigen Temperatur das Wasser nur langsam so viel von jenem Salze auflöst, als es aufgelöst behalten kann.

Desgl. des  
schwefelsau-  
ren Stron-  
tians.

Im vorigen Jahresb., p. 139., führte ich die verschiedenen Erklärungsarten des Umstandes an, daß nicht aller Gyps nach dem Brennen gleich stark erhärtet. Payen †) hat durch Versuche darzuthun gesucht, daß Gay-Lussac's Ansicht die richtigere sei. Er brachte das Pulver von künstlichem unge-

Gyps.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 24.

\*\*) Brandes Archiv. XXXIII. 62.

\*\*\*) Philos. Magaz. and Annals etc. VII. 406.

†) Journal de Chimie med. VI. 285.

brannten Gyps unter eine starke Presse. Dieser gibt nach dem Brennen und Begießen mit Wasser eine unbedeutend zusammenhängende Masse; nachdem aber ein Cylinder von 11 Centim. Durchmesser einem Druck von 150,000 Kilogrammen ausgesetzt und darauf gebrannt worden war, wurde Gyps von gleicher Härte mit dem gewöhnlichen natürlichen erhalten.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Eine ganz interessante Untersuchung über die verschiedenen Verhältnisse, in denen sich schwefelsaures Zinkoxyd mit Krystallwasser verbinden kann, ist von Kühn \*) angestellt worden; er fand nicht weniger als 4 solcher Verbindungs-Verhältnisse, nämlich 1 Atom Salz mit 7, 5, 2 und 1 Atom Wasser. Es ist bekannt, daß das gewöhnliche regelmäßig krystallisirte Salz 7 At. enthält. Kühn fand, daß, wenn dieses Salz im Wasserbade so lange getrocknet wird, als es noch etwas verliert, nicht mehr als 6 Atome Wasser, oder 0,3772 vom Gewicht des Salzes weggehen, daß also das so behandelte Salz noch 1 Atom oder 0,0628 zurückbehält, welches erst im Glühen entweicht. Hierdurch ist also das erste und letzte Verhältniß in der Reihe erhalten. Das zweite, welches nach meinen älteren Versuchen \*\*) der gewöhnliche Wassergehalt des Zinksalzes wäre, konnte jedoch selbst nicht dadurch erhalten werden, daß man das Salz sich während des Abdampfens in der Wärme absetzen ließ, — Da bei meinem Versuche ausdrücklich angeführt steht, daß das Salz in einem Platintiegel erbitzt wurde, jedoch nicht bis zum Glühen, und der Verlust sehr nahe mit dem übereinstimmt, den es nach

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 300.

\*\*) Afhandl. i Fysik, Kemi etc. V. 151.

Kühn's Angabe bei  $100^{\circ}$  verliert, so besteht der Fehler in meinem Versuche deutlich darin, daß da nicht die zur Austreibung allen Wassers erforderliche Temperatur angewandt wurde, aus Besorgnis, damit zugleich einen Theil der Säure auszuheben \*). Indessen glückte es Kühn, diesen Wassergehalt hervorzubringen, indem er Pulver des siebenatomigen Salzes mit Weingeist von 0,86 spec. Gewicht kochte. Das Pulver backt dabei zu einer festen Masse zusammen, deren Bruch krystallinisch und Fettglanz hat. Von Wasser wurde dieses sehr langsam aufgenommen. Sein procentischer Gehalt an Krystallwasser ist 0,36, was genau 5 Atomen entspricht. Das Salz mit 2 Atomen wurde auf vierlei Weise erhalten, theils durch Behandlung des gepulverten 7 atomigen mit wasserfreiem Alkohol, theils durch Fällung der concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Es enthält  $18\frac{1}{2}$  p. C. Wasser.

Zu einer Untersuchung, deren Endresultat sich sehr von großem Interesse werden wird, hat Kühn den Grund gelegt durch Analyse des basischen schwefelsauren Zinkoxyds und des basischen schwefelsauren Kupferoxyds. Aus den Untersuchungen, die wir über die Multipeln der Base in basischen schwefelsauren Salzen besitzen, haben wir den Grund anzunehmen, das gewöhnliche Verhältniß sei die Multiplication der Basis mit 3, so daß Säure und Basis gleich viel Sauerstoff enthalten. Kühn hat nicht weniger als 17 Analysen mitgetheilt, unter denen die meisten 1 Atom Schwefel-

Basisches  
schwefelsau-  
res Zinkoxyd  
und Kupfer-  
oxyd.

\*) Der bequeme Gebrauch der Spirituslampe war damals noch nicht bekannt, und außer der Sandkapelle und dem Kohlenfeuer blieb mir keine Wahl.



säure auf 4 Atomen Zinkoxyd geben, und dabei mit Wassergehalten von so veränderlichem Verhältniß zur Quantität der Basis, daß man deutlich sieht, daß in diesen Fällen verschiedene Umstände die Fällung von wenigstens zwei Verbindungen veranlassen, die, wenn nicht im Uebrigen, wenigstens im Wassergehalte verschieden sind; auch wäre es möglich, daß diese Niederschläge durch das Auswaschen in beständig abnehmendem Verhältniß zersetzt werden. Natürlicherweise ist man hiermit nicht eher im Reinen, als bis man Methoden aufgefunden hat, welche constant ein und dasselbe Resultat geben.

Indem Kühn diese Versuche auf das basische schwefelsaure Kupferoxyd ausdehnte, fand er, daß auch dieses aus 1 At. Säure, 4 At. Oxyd und 4 At. Wasser bestand.

Im letzten Jahresb., p. 147., erwähnte ich einiger Versuche von Brunner, die mich veranlaßten, hierüber eine Untersuchung anzufangen, die jedoch durch andere Arbeiten unterbrochen wurde.

Brunner fand nämlich, daß aus schwefelsaurem Kupferoxydkali oder Kupferoxydammoniak durch Erwärmen ein basisches Salz gefällt wird, welches nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser ein grünes Pulver zurückließ, ähnlich dem gewöhnlichen basischen Kupferoxydsalze, welches er aber aus  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}^{\text{I}} + 4\text{H}$  zusammengesetzt fand. Dagegen bekam er  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{S} + 3\text{H}$ , als schwefelsaures Kupferoxyd mit Oxydhydrat digerirt wurde. — Es schien mir, daß, wenn Brunner's Untersuchung ein richtiges Resultat gegeben habe, aller der Niederschlag von basischem Salz, den Kali oder Ammoniak in schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken, nach dem Auswaschen eine gleiche Zusammensetzung ha-

haben müsse, und es ergab sich, daß dies in der That der Fall war. Die Analyse zeigte, gleich Brunner's Analyse, daß der Kupferoxydgehalt nicht völlig 4 Atome auf 1 Atom Säure betrug, und die Anzahl von Wasseratomen waren dennoch weniger nahe 4, aber stets mehr als 3. Dieses Verhältniß blieb in mehreren Analysen constant. Offenbar bestehen also diese Niederschläge nicht aus einer Verbindung, sondern aus wenigstens zweien. Da aber beide in Wasser unlöslich sind, so läßt sich nicht auf directem Wege ausmitteln, welche sie sind. Es ist hier ein ähnliches Verhältniß wie beim Grünspath, der bei einer Temperatur von  $+80^{\circ}$  Wasser verliert, und sich durch eine gleiche Vertheilung in zwei andere Salze verwandelt; von diesen aber läßt sich das eine durch Wasser ausziehen. Ohne Zweifel wird durch ein näheres Studium der Bildungsperiode dieser basischen Salze der Weg zur Auflösung des Räthsels aufgefunden werden.

Schindler \*) hat ebenfalls Untersuchungen über basisches schwefelsaures Zinkoxyd angestellt, deren Resultat in einer Hinsicht mit dem von Kühn übereinstimmt, in einer anderen davon abweicht. Er fand, daß, wenn ein Theil schwefelsaures Zinkoxyd zu Oxyd ausgefällt, und dieses dann mit einer Lösung von 1 Th. schwefelsauren Zinkoxyd in ganz wenigem Wasser digerirt wird, das Oxyd sich auflöst, und die Auflösung ein Salz enthalten muß, welches aus 1 Atom Schwefelsäure und 2 Atomen Zinkoxyd bestehen muß. Hierdurch wird die Krystallisation des Salzes verhindert; wird es aber stark gekocht, oder mit Wasser verdünnt, oder freiwillig

---

\*) Geiger's Magazin. Aug. 1830. p. 181.  
Berzelius Jahres-Bericht XI.

verdunsten gelassen, so trübt es sich, und das, was sich absetzt, hat in allen dreien Fällen ungleiche Zusammensetzung. Die Verbindung, die sich allmählig absetzt, fand Schindler in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt und aus  $\text{Zn}^4 \ddot{\text{S}} + 10\text{H}$  zusammengesetzt. Aus der gekochten Auflösung dagegen setzten sich glänzende Blättchen ab, die er aus  $\text{Zn}^4 \ddot{\text{S}} + 2\text{H}$  zusammengesetzt fand; und was durch Verdünnung erhalten wurde, bildete einen leichten und voluminösen Niederschlag, und war  $\text{Zn}^8 \ddot{\text{S}} + 2\text{H}$ . Dieses und das vorhergehende Salz wurden durch Glühen in neutrales Salz, das sich durch Wasser ausziehen liefs, und in Zinkoxyd verwandelt. Diefs konnte zur Vermuthung Anlaß geben, daß die basischen Salze Verbindungen von Hydrat und neutralem Salz seien; indem man das Hydrat zerstört, wird das neutrale Salz frei. Hiermit mag es sich verhalten, wie es will, das Angeführte zeigt hinlänglich, daß in dieser Materie noch Manches zu thun übrig bleibt, wenn wir eine klare Kenntnifs davon bekommen sollen.

Cyanzink-  
Ammonium.

Corriol und Berthemot \*) haben eine Bereitungsmethode des Cyanzinks beschrieben, die darin besteht, daß man Zinkoxyd mit wässriger Cyanwasserstoffsäure vereinigt. (In Betreff der Sicherheit, das Präparat gesättigt und frei von überschüssigem Zinkoxyd zu bekommen, ist sie aber gewifs nicht der Methode vorzuziehen, nach der man die Cyanwasserstoffsäure mit Kalk sättigt und alsdann mit Chlorzink fällt. Sie fanden ausserdem, daß man durch Auflösen von Cyanzink in käustischem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten Cyanzink-Am-

---

\*) Journal de Pharmacie, XVI. 444.

monium in rhombischen Prismen erhalte, die in der Luft verwittern.

Kühn \*) hat das basische schwefelsaure Kadmioxyd untersucht, welches durch unvollständige Ausfällung des neutralen Salzes mittelst Alkali entsteht. Nach ihm besteht es aus 72,604 Kadmioxyd, 19,297 Schwefelsäure und 8,099 Wasser, und er gibt dafür die Formel  $\text{Cd}^2 \text{S} + \text{H}$ . Allein der Schwefelsäuregehalt ist 3 Proc. zu gering, und der Wassergehalt um eben so viel zu hoch. Ein anderes, durch Glühen erhaltenes Salz kam näher mit der Formel überein, nämlich  $\text{Cd} = 72,009$ ,  $\text{S} = 21,958$  und  $\text{H} = 6,033$ ; allein wie können 6 Procent Wasser in einem geglühten Salze enthalten sein, welches durch die Hitze die Hälfte seiner Säure verloren hat?

Basisches  
schwefelsau-  
res Kadmium  
oxyd.

Phillips \*\*) hat das basische Eisensalz untersucht, welches sich bildet, wenn Eisenchlorid mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt wird. Dieses basische Salz ist mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich, und wird weder durch Verdünnung, noch durch Erhitzung zersetzt, wohl aber durch Abdampfung zur Trockne. Von Kaliumeisencyanür wird es braungrün gefällt. Bringt man noch mehr Eisenoxydhydrat in die Flüssigkeit, so vereinigt sich das lösliche basische Salz damit zu einem noch basischeren, welches sich niederschlägt. Auch wird es niedergeschlagen durch Zumischung von ganz wenig Salzsäure zu jener Auflösung. Diese Fällung beruht nur darauf, daß es durch andere Salze, in diesem Falle durch neutrales Eisenchlorid, ausgefällt

Basisches  
Chloreisen.

\*) J. Arb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 344.

\*\*) Philos. Magaz. etc. VIII. 406.

wird. Phillips schlug 1000 Gran einer Auflösung dieses Salzes, die 1,017 spec. Gewicht hatte, durch Kali nieder, und erhielt 15,5 Gr. Eisenoxyd, und aus der gefällten Flüssigkeit 6 Gran Chlorsilber.

Dies stimmt sehr nahe mit  $\text{FeCl}^3 + 4\ddot{\text{Fe}}$ .

Jodsaures Eisenoxydul.

Geiger und Walter \*) haben über jodsaures Eisenoxydul Versuche angestellt. Wird eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit aufgelöstem jodsauren Kali vermischt, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das jodsaure Eisenoxydul nicht allein ein wenig in Wasser, sondern besonders in der Eisenoxydulsalz-Lösung, von der es umgeben ist, auflöslich ist. Wird aber zur Flüssigkeit so viel jodsaures Kali gemischt, daß sie zuletzt mit jodsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, so bilden neue Zusätze einen fleischrothen Niederschlag, der jodsaures Eisenoxydul ist. Dieses Salz ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, aber leicht löslich in einer Auflösung von Eisenvitriol. Wird eine solche Auflösung erwärmt, so oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten der Jodsäure zu Oxyd, und schlägt sich als basisches jodsaures Eisenoxyd mit bräunlich orangerother Farbe nieder, während das reducirte Jod in der Flüssigkeit frei wird. — Das jodsaure Eisenoxyd ist ein weißes, schwer lösliches Pulver, das nach Geiger 500 Th. Wasser zur Auflösung bedarf; diese wird ebenfalls durch längeres Erhitzen zersetzt und setzt ein basisches Salz ab.

Kohlensaures u. basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Soubeyran \*) hat die Natur der Verbindungen untersucht, die entstehen, wenn eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali versetzt wird. Hierbei entsteht zu-

\*) Geiger's Magaz. 1830. p. 253.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. §25.

erst ein rother Niederschlag, ohne dafs sich Kohlensäuregas entwickelt; allein er löst sich bald wieder auf, und zwar unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Schlägt man auf diese Weise alles Eisen nieder, so sieht man, dafs, so oft sich ein neuer Niederschlag bildet, jedesmal auch dasselbe statt findet. Dieser Umstand beweist, dafs die Kohlensäure wirklich einen Augenblick lang mit dem Eisenoxyd verbunden ist, aber sogleich wieder vollständig davon entweicht, wie bekannt ist.

Wenn man mit Zumischung von kohlensaurem Kali aufhört, ehe der Niederschlag beständig zu werden anfängt, d. h. während noch unverändertes schwefelsaures Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, und vermischt nun diese mit Alkohol, so schlägt sich ein hell rothgelbes Salzpulver nieder. Diese eigene Verbindung löst sich wieder mit dunkelrother Farbe in Wasser auf, setzt aber nach einer Weile einen hellgelben Ocker ab, von dem sich beim Kochen der Flüssigkeit noch mehr bildet, wie dies mit allen gesättigten Eisenoxydsalzen der Fall ist. Nach einer Analyse von Soubeiran stimmt die Zusammensetzung dieses Salzes mit folgenden Atomenzahlen überein:  $K + 1\frac{1}{2}Fe + 4S + 10H$ . Vergleicht man dies mit Brunner's Resultat der Analyse des durch Erwärmung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali entstehenden Niederschlags (Jahresb. 1831, p. 147.), so findet man, dafs das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in den beiden Basen, und zwischen diesem und dem Sauerstoff in der Säure ganz dasselbe ist, nämlich das des Kali's zu dem des Oxyds  $= 1:4$ , und das der Basen zu dem der Säure  $= 5:12$ . Versucht man hieraus ein einigermafsen rationelles Verhältnifs ab-

zuleiten, so wird es für das Kupfersalz  $\text{K}\ddot{\text{S}} + 3\text{Cu}\ddot{\text{S}} + \text{CuH}^4$ , und für das Eisensalz  $3(\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Fe}\ddot{\text{S}}^3) + \text{FeH}^3$ . In beiden ist der ganze Wassergehalt der Verbindung zu dem des Hydrats gelegt. Ausgedehntere Untersuchungen werden zeigen, ob die Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Verbindungen auf einem allgemein geltenden Verhältniß beruht, zufolge dessen neutrale Doppelsalze mit dem Hydrat der einen Basis bestimmte Verbindungen geben können.

Das basische Salz, welches sich beim Erhitzen der Auflösung des vorhergehenden Salzes absetzt, war nach der Analyse  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 3\text{H}$ . Der Niederschlag dagegen, welcher durch kohlensaures Kali in schwefelsaurem Eisenoxyd gebildet wird und zurückbleibt, wenn das Salz nicht mehr den Niederschlag auflösen kann, ist dasselbe basische Salz, welches aus 59 Eisenoxyd, 30 Schwefelsäure und 10 Wasser besteht. Durch einen Irrthum in der Rechnung gibt Soubeiran dafür die Formel  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 2\text{FeH}^6$ ; offenbar ist es von dem vorigen nur dadurch verschieden, daß es nur halb so viel Wasser enthält, und läßt sich mit Grund durch die Formel  $2\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 3\text{H}$  repräsentiren.

**Crocus Mar-  
tis aperitivus.**

Soubeiran hat ferner das dunkelbraune Eisenoxydhydrat analysirt, welches sich bildet, wenn das auf nassem Wege bereitete kohlensaure Eisenoxydul sehr lange in feuchter Luft liegt. Er fand, daß es stets etwas Kohlensäure enthalte; bei seinem Versuche waren nach 3 Monaten noch 8,3 Procent Kohlensäure zurückgeblieben. Außerdem fand er 71,4 Oxyd und 20 Wasser, und in ersterem keine Spur von Oxydul. Er hält das Salz für ein Gemenge von einem eigenen Eisenoxydhydrat,  $\text{FeH}^3$ ,

mit einem basischen Eisenoxydcarbonat, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 3 : 4 verhalte, oder es entstehe dasselbe Salz, wenn das Oxydul des neutralen Salzes in Oxyd verwandelt werde. Allein wenn ein solches existirt, so ist nicht einzusehen, warum nicht Alles entweder in dieses Subcarbonat, oder Alles in Hydrat verwandelt wird. Wahrscheinlicher ist es, hier eine Verbindung in bestimmtem Verhältniß anzunehmen. Mit Annahme eines geringen Fehlers, z. B. eines kleinen Kieselerde-Gehalts im kohlensauren Kali, stimmt das Resultat der Analyse mit der Formel  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^3 + \text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$  überein.

Robiquet \*) hat zu beweisen gesucht, daß die Substanz, die ich vor mehreren Jahren unter dem Namen basisches Berlinerblau beschrieben habe, und die sich nach geschehener Oxydation in Wasser löst, eigentlich nicht eine solche Verbindung von Berlinerblau mit Eisenoxyd sei, für die ich sie gehalten habe, sondern daß alles Berlinerblau, welches niedergeschlagen wird, ungleich zusammengesetzt sein könne, in Folge ungleicher Beimischungen von Cyankalium, von dem es sich selten so auswaschen lasse, daß man nicht nach seiner Verbrennung Spuren von Kali unter dem Eisenoxyd fände; und er hat Versuche angestellt, die zeigen, daß das lösliche Berlinerblau eigentlich nur dann entsteht, wenn man zur Fällung eines Eisenoxydsalzes Cyaneisenkalium im Ueberschuß anwendet; ein Umstand, den man auch in meinen Angaben vorgeschrieben findet. Wenn ich auch die Richtigkeit der Behauptung, daß das Berlinerblau, zufolge seiner gewöhnlichen

Lösliches  
Berlinerblau.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 279.



Bereitungsart, gewöhnlich Cyankalium enthält, und die längst bekannte Thatsache anerkenne, daß der weisse Niederschlag, der von Cyaneisenkalium in einem Eisenoxydulsalze gebildet wird, Cyankalium in wirklicher chemischer Verbindung zu enthalten scheint, so ist es doch von der anderen Seite eben so sicher, daß das Berlinerblau nicht wesentlich Cyankalium enthält, da es auf mannigfaltige Weise davon frei erhalten werden kann, wie z. B., indem man gesättigtes Eisenchlorid in eisenhaltige Blausäure tropfen läßt; und daß die aus einem Eisenoxydulsalze gefällte weisse Cyanür-Verbindung, die in dem Maasse, als sie sich an der Luft oxydirt, blau und in Wasser löslich wird, Eisenoxyd in wesentlicher chemischer Verbindung enthält, da sie sich ohne Zurücklassung von Eisenoxyd in Wasser auflöst, und die blaue Lösung von Schwefelwasserstoffgas mit schwarzer Farbe gefällt wird, ohne daß sich dabei eisenhaltige Blausäure bildet.

Schwefelsau-  
res Mangan-  
oxydul,

Nach Untersuchungen von Brandes \*) kann sich das schwefelsaure Manganoxydul, gleich dem Zirkosalz, in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden, nämlich mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen. Die letztere Verbindung erhält man, wenn man eine Auflösung des Salzes bei einer nicht  $+6^{\circ}$  übersteigenden Temperatur krystallisiren läßt. Die anderen erhält man durch Behandlung dieses Salzes mit Alkohol. Dasselbe ist so leicht löslich, daß es bei  $+6^{\circ}$  kaum einen Theil, und bei  $+50^{\circ}$  nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Theil Wassers zur Auflösung bedarf; allein beim Kochpunkt der Lösung, nämlich bei  $+100^{\circ}$  bis  $101^{\circ}$ , ist es viel weniger löslich als bei  $+6^{\circ}$ , und trübt sich daher, klärt sich aber wieder beim

\*) Poggendorff's Annal. XX. 556.

Erkalten. Das Salz mit 7 Atomen Wasser schmilzt schon bei  $+18^{\circ}$ . Wird die geschmolzene Masse gekocht, entweder für sich oder unter 55procentigem Alkohol, der sich nicht damit vermischt, so scheidet sich ein Salz ab, welches nur 2 At. Wasser enthält. Das wasserfreie Salz nimmt aus der Luft so lange Wasser auf, bis es 3 Atome enthält. Dieses letztere scheidet sich auch während des Concentrirens einer Lösung in der Wärme ab, entweder in kleinen Krystallkrusten oder als Pulver. Das Salz mit 7 Atomen verwittert bei  $+10^{\circ}$  bis  $12^{\circ}$ , und enthält dann nur 6 Atome; aber bei einer Temperatur von  $+18^{\circ}$  behält es nur 4 Atome zurück. Das Salz mit 5 Atomen Wasser entsteht, wenn man das 7atomige mit wasserfreiem Alkohol behandelt, unter der Temperatur, wobei es schmilzt; nach einigen Tagen und öfterem Umschütteln bleibt die Verbindung mit 5 Atomen Wasser zurück. Ueber  $+20^{\circ}$  erhitzt, bildet sich die mit 4 Atomen. Es wäre jedoch sonderbar, wenn das erstere nicht auf einer unvollständigen Ausziehung des Wassers beruhte, dessen Menge zufälligerweise 5 Atomen nahe kam.

Die Angabe von Pfaff \*), dafs es zwei Salze von schwefelsaurem Manganoxydul gebe, von denen das eine farblos, und das andere blafs rosenroth sei, hat Brandes bestätigt gefunden. Das rothe Salz bekam er sowohl mit 4 als mit 7 Atomen Krystallwasser, im letzteren Falle nur etwas blasser. Das weisse wurde erhalten, indem Schwefelsäure mit Braunstein, bis zur Verjagung der überschüssigen Säure gekocht, die Masse dann aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wurde. Es war voll-

---

\*) Jahresbericht 1830, p. 178.

kommen farblos, dabei durchsichtig und neutral, und enthielt 4 Atome Krystallwasser. Die von Pfaff angegebene Verschiedenheit im Neutralitäts-Zustande fand Brandes nicht bestätigt, so wenig auch ich sie, wie ich schon im Jahresb. 1830 anführte, finden konnte. — Wie mehrere andere Chemiker, hält Brandes die rothe Farbe für eine Folge der höheren Oxydation der Base, die dabei nur als färbende Substanz wirke; allein dieser Vorstellung muß ich auf das Bestimmteste widersprechen; denn bei den Versuchen, die ich zur Ausmittlung des Atomgewichts des Mangans anstellte, und wobei ich sowohl das Chlorür als das schwefelsaure Salz rosenroth bekam, sättigte ich diese darum mit Schwefelwasserstoff, in der Absicht, sie farblos zu erhalten; diess geschah aber nicht, weder in der Wärme noch im Sonnenschein \*). Wenn also, wie ich nicht zweifle, Brandes Angabe richtig ist, daß das farblose und das rosenrothe Salz gleiche Zusammensetzung haben, so ist diess wieder ein neues Beispiel von isomerischen Verhältnissen.

---

\*) Wenn es ausserdem noch eines Beweises gegen jene Meinung bedürfte, so wäre anzuführen, daß ich beide Salze, das vollkommen farblose und das rosenrothe, in scharfen und grossen Krystallen, neben und auf einander gewachsen, in einer und derselben Auflösung angeschossen erhielt. Wurde diese, sehr concentrirte Auflösung bis zum Kochen erhitzt, so wurde sie in einen dicken Brei verwandelt, indem sich daraus in grosser Menge ein gelbliches Pulver, niederschlug, welches mir wasserfreies Salz zu sein schien. Die von Brandes beobachtete Trübung des 7atomigen Salzes beim Kochen mag wohl eigentlich darin ihren Grund haben, daß bei dieser Temperatur in der Auflösung ein Salz mit einem anderen Wassergehalt entsteht, welches schwerer löslich ist und sich daher ausscheidet.

W.

Nach der Analyse von Phillips \*) ist der Niederschlag, den Wasser in salpetersaurer Wis-  
 muth-Lösung bewirkt,  $\text{Bi}\ddot{\text{N}}$  ohne Wasser. Der in derselben Auflösung mit Kochsalz bewirkte Nieder-  
 schlag war  $\text{BiCl}^3 + 2\ddot{\text{Bi}} + 3\text{H}$ . Folglich war in beiden Salzen 1 Atom des neutralen Salzes mit 2 Atomen Oxyd verbunden. Aus dem ersten Salze wurde die Säure durch Kochen mit Kalkhydrat ausgezogen, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure niedergeschlagen, und die Menge des salpetersauren Kalks bestimmt. Im letztern wurde das Chlor mit Kalk ausgezogen und durch Silbersalz gefällt.

Basisches sal-  
 petersaures u.  
 Chlor-Wis-  
 muth.

Soubeiran \*\*) und Phillips \*\*\*) haben das schwarze, öfters krystallinische, basische Quecksilberchlorid analysirt, welches, nach ihren überein-  
 stimmenden Resultaten,  $\text{HgCl} + 3\text{Hg}$ , ohne Was-  
 ser ist.

Basisches  
 Chlorqueck-  
 silber.

Desfosses †) hat eine neue Bereitungsweise Cyanquecksilbers beschrieben: Man löse 1 Th. Cyaneisenkalium in 8 Th. Wassers, und koche die Auflösung mit 2 Th. gepulvertem schwefelsauren Quecksilberoxyd; nach 10 Minuten wird sie kochendheiß filtrirt und gibt beim Erkalten 1 Theil Quecksilbercyanid. Wird die übrige Flüssigkeit zur Masse abgedampft und mit Alkohol gekocht, erhält man noch  $\frac{1}{4}$  Cyanid. Ist das Gemische nach beendigtem Kochen blau, so ist noch etwas schwefelsaures Quecksilber zuzusetzen.

Cyanqueck-  
 silber u. Dop-  
 pelsalz mit  
 Chlorkalium.

Wird, nach demselben, eine Lösung von 1 Th.

\*) Phil. Mag. etc. VIII. 409.

\*\*) Journal de Pharm. XVI. 662.

\*\*\*) Phil. Mag. VII. 131.

†) Journ. de Chim. med. VI. 261.

Cyankalium mit einer Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid vermischt und zum Verdunsten hingestellt, so schießt daraus ein Doppelsalz in kleinen, weißen Schuppen an, welches nach der Analyse  $\text{HgCy} + \text{KCl} + \text{H}$  ist. Ein anderes Doppelsalz wurde erhalten, als salpetersaures Quecksilber (die Oxydationsstufe ist nicht angegeben) mit Cyankalium vermischt und stehen gelassen wurde. Das sich absetzende Salz bildete weisse, glimmerartige Schuppen und war  $\text{HgCy} + \text{Hg}\ddot{\text{N}} + 2\text{H}$ .

Chlorsilber  
durch Chlor  
geschwärzt.

Wird, nach Cavalier's \*) Angabe, in eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak Chlorgas geleitet, so wird das niederfallende Chlorsilber violett, sobald das Chlor den Silbergehalt niedergeschlagen hat. Dieser violette Niederschlag wurde bei der Untersuchung eben so wie gewöhnliches Chlorsilber zusammengesetzt gefunden. Auf einen kleinen Gehalt an Silberoxyd, das einzige, was man als Ursache der Farbe vermuthen könnte, wurde er nicht untersucht.

Borsaures  
Silberoxyd.

H. Rose \*\*) hat das borsaure Silberoxyd untersucht, welches aus einer Lösung von Borax durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. In seiner Zusammensetzung ist es nicht proportional mit dem Borax, sondern es besteht aus  $\text{Ag}^2\text{B}$ . Demnach behält das Salz in der Lösung die Hälfte der Borsäure zurück. Diese Affinität des Salzes in der Lösung zur Borsäure geht so weit, dafs, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung mit 30- bis 40mal so viel Wasser verdünnt, als der Borax zur Auflösung bedarf, alle Säure in der Flüssigkeit bleibt

\*) Journal de Pharmacie, XVI. 552.

\*\*) Poggendorff's Annal. XIX. 153.

und reines Silberoxyd niederfällt. Wie die Verbindung in der Flüssigkeit entstehe, ist nicht untersucht, allein dasselbe geschieht auch bei Fällung mit schwefelsaurem Silberoxyd. Dafs sie nicht allein vom Wasser abhängig sei, ist daraus ersichtlich, dafs das borsaure Silber in vielem Wasser aufgelöst und noch mehr verdünnt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Johnston \*) hat eine Abhandlung über doppelte Goldchloride mitgetheilt, worin er Analysen von diesen Salzen anführt, die er theils mit mir gemeinschaftlich (Jahresh. 1831, p. 152.), theils allein angestellt hat. Bei der Analyse vom Chlorgoldkalium, dessen Wassergehalt wir einzeln bestimmten, hatte Johnston 4 Atome Wasser, ich dagegen 5 Atome gefunden. Diese Abweichung kann äufserst leicht entstehen, da das Salz sehr leicht verwittert, und es ist daher schwer zu entscheiden, wer von uns beiden das Salz am richtigsten getrocknet hat. Dies veranlafste Johnston seinen Versuch zu wiederholen, und dabei fand er, dafs sein Resultat das richtige war. Ich will es nicht bestreiten, dafs nicht hier eine größere Genauigkeit auf seiner Seite sein könne; indessen darf ich mir doch die eine Bemerkung erlauben, dafs wir beide denselben Goldgehalt haben, nämlich 46,8 und er 46,73, und dafs eine einfache Rechnung zeigt, dafs ein Salz mit nur 4 Atomen Wasser ein Procent Gold mehr enthalten mufs, als wir beide gefunden haben, und dafs die von uns gefundene Zahl, so nahe genaue Beobachtungen gewöhnlich zu kommen pflegen, einem Goldgehalt in einem Salz mit 5 Atomen Wasser entspricht.

Chlorgold-  
Kalium - Li-  
thium u. Am-  
monium.

---

\*) Ed. Journale of Science etc. N. S. III. 131. u. 291.

Chlorgoldlithium ist nach ihm zerfließlich und zwar in dem Maasse, daß ein Kaligehalt im Lithion-salz dadurch zu entdecken war, daß das Chlorgoldkalium zuerst anschoß. Bei stärkerer Concentration wurden feine gelbe Nadeln erhalten, die schnell zerflossen.

Chlorgoldammonium schießt aus einer mit Salmiak übersättigten Lösung in großen, gelben, durchsichtigen Blättern oder Tafeln an, die in der Luft und bei der Berührung ihre Durchsichtigkeit verlieren. Plötzlich erhitzt, schmelzen sie vor ihrer Zersetzung, allein bei vorsichtiger, lange fortgesetzter Erhitzung bleibt metallisches Gold in der Form der Krystalle zurück. Johnston fand darin den Wasser- oder den Ammoniak-Gehalt so variirend, daß die Analysen niemals ganz übereinstimmende Resultate gaben. Die Zusammensetzung des Salzes war im Uebrigen einigermaassen übereinstimmend mit der Formel  $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{AuCl}^3 + 2\text{H}$ , und es enthielt 52,66 p. C. Gold.

Johnston führt ferner an, daß das Natrium- und Ammonium-Doppelsalz (aber nicht das Kaliumsalz), in Königswasser aufgelöst und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, tief blutrothe Salzmassen geben, welche von Wasser mit Zurücklassung von etwas metallischem Gold aufgelöst werden. Die concentrirte Lösung setzt rothe zerfließliche Prismen ab, von denen die vom Ammoniak-salz schneller feucht werden; wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme weiter verdunstet, so erhält man rothe Würfel. — Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens muß entscheiden, ob sich diese Salze von dem gewöhnlichen Salze unterscheiden, welches in der Wärme ebenfalls blutroth ist.

Wenn man, nach Hünefeld \*), in eine saure Chlorzink mit Platinchlorür. Auflösung von Platinchlorid Zink stellt und dasselbe wieder herausnimmt, noch ehe alles Platin niedergefallen ist, so erhält man nach dem Abdampfen der Auflösung kleine, glänzende, harte, hellgelbe Krystalle, die nach seiner Analyse eine Verbindung von Chlorzink mit Platinchlorür,  $\text{ZnCl} + \text{PtCl}$ , ohne Wasser sind. Nach diesen schießt das schon von Bonsdorff beschriebene Doppelsalz  $\text{ZnCl} + \text{PtCl}^2 + 6\text{H}$  an.

Nach einer Analyse von Phillips \*\*) besteht der Niederschlag, der durch Wasser in Butyrum antimonii bewirkt wird, aus  $\text{SbCl}^3 + 2\text{Sb} + 3\text{H}$ . Basisches Chlorantimon.

Seitdem zwischen verschiedenen Ländern ein freier Austausch von gemünztem oder ungemünztem Silber statt findet, hat man Ursache gefunden, sich über die Verschiedenheiten in dem Gehalt an reinem Silber, wie er von offiziell ausgehändigten Controll-Scheinen angegeben worden ist, zu beklagen, indem dadurch zwischen Käufern und Verkäufern nicht selten Streitigkeiten entstanden. Dieser Umstand veranlafte die französische Regierung, diesen Gegenstand durch eine Commission untersuchen zu lassen, an deren Spitze Chaptal stand, und wovon Gay-Lussac und d'Arcet Mitglieder waren und hauptsächlich die Untersuchung ausführten. Diese Commission hat einen Bericht herausgegeben, unter dem Titel: Documents officiels relatifs à la rectification en France du mode d'essai des matières d'or et d'argent généralement suivi en Europe, worin die Resultate ihrer Untersuchungen und Vor- Chemische Operationen. Silber-Controle.

\*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 197.

\*\*) Phil. Mag. etc. VIII. 408.



schriften einer Probirung nach einem ganz neuen Principe enthalten sind. Durch Proben von Silberlegirungen eines im Voraus mit vollkommener Genauigkeit bekannten Gemisches, welches diese Commission an verschiedenen Orten von mehreren Controllen anstellen liefs, erfuhr man:

1) Wurde Silber mit  $\frac{1}{10}$  Kupfer legirt, also mit einem Gehalt von 0,9 feinem Silber, auf die gewöhnliche Weise mit Blei-cupellirt, so gingen 4 bis 5 Tausendtheile vom Gewicht der Legirung an Silber verloren, und die Controlleure gaben den Gehalt zu 0,895 bis 0,896 an.

2) Bei den Legirungen, welche weniger Silber, zwischen 0,9 und 0,5 enthielten, wurde ungefähr  $\frac{1}{2}$  Procent Silber verloren. Dieser Verlust wurde geringer, sowohl wenn die Legirung an Silber reicher als 0,9, als auch wenn sie an Silber ärmer als 0,5 war, so dafs ein vollkommen reines Silber, und eines, welches nur 0,1 Silber enthielt, ohne Verlust cupellirt werden konnte.

3) Aufser diesen, von der Unvollkommenheit der Operationsweise abhängigen Abweichungen entstanden noch andere durch die von den Probirern bei der Ausführung angewandte, gröfsere oder geringere Genauigkeit; so wurde für ein Silber mit 0,9 Silbergehalt auf der Pariser Münze ein Controll-Schein auf 0,895, in Madrid auf 0,893, und in Neapel auf 0,891 erhalten.

Hieraus wurde also der Schluss gezogen, es sei die Cupellations-Methode aus dem doppelten Grunde unzuverlässig, dafs sie, fehlerfrei ausgeführt, an und für sich einen unrichtigen Ausschlag gebe, und dafs nun dazu noch die Fehler hinzukommen, die aus unzureichender Genauigkeit begangen werden können. Es gebe indessen eine Methode, die-  
sen

sen Abweichungen, die in der Natur der Operationsweise begründet sind, vorzubeugen, und die darin bestehe, daß sich ein jeder Probirer genaue Legirungen von Silber und Kupfer mache, die z. B. auf 5 Procent reinem Silbergehalt zwischen dem Maximum und Minimum, was bei Proben vorkommt, variiren; daß er bestimmt, wie groß die Abweichungen sind, die er bei der von ihm angewandten Cupellationsmethode bekommt, und daß er hiernach eine Tabelle construiren, welche die Abweichungen der Methode für gegebene Silbergehalte bestimmt, und nach welcher alsdann das Resultat der gemachten Probe zu dem berichtigt wird, was sie hätte geben sollen. Allein auch diess sei nur ein Nothbehelf, denn wenn der Probirer die Probe das eine Mal heißer gehen lasse als das andere Mal, wie es so leicht geschieht, so entstehe eine Verschiedenheit im Ausschlage, abhängig von der Verschiedenheit im Prozeß, wofür die Tabelle keine Correction habe. Diess gab Veranlassung, eine neue Probirungs-Methode vorzuschlagen, deren Erfinder Gay-Lussac ist. Sie gehört zu derselben Art, wie die im vorigen Jahresb., p. 156., angeführte Analyse für den Borax, kann aber für die Silberprobe zu einer absoluten Genauigkeit gebracht werden, was bei dem Borax nicht möglich ist. Sie besteht in der Kürze in Folgendem: Man löst reines Kochsalz in destillirtem Wasser auf, in solcher Quantität, daß 100 Grammen dieser Flüssigkeit gerade 2 Grammen aufgelösten reinen Silbers niederschlagen. Löst man nun 2 Grammen Legirung in Salpetersäure auf und findet, daß z. B.  $86\frac{1}{4}$  Grammen Flüssigkeit zur Ausfällung des ganzen Silbergehalts erforderlich waren, so beträgt dieser  $86\frac{1}{4}$  Silber auf 100 Th. Legirung. Man braucht bloß das Silber zu wiegen. Die Koch-

salzlösung wird mit einer graduirten Pipette gemessen. Die einzige Schwierigkeit bei der Operation besteht darin, genau zu finden, wann die Fällung aufhört, so dass man von der Flüssigkeit nicht zu viel hinzufügt. Allein auch diese lässt sich durch einige Uebung beseitigen. Diese Probirungs-Methode ist bei der Ausführung so leicht und sicher befunden worden, dass die französische Regierung auf der Münze ihre ausschliessliche Anwendung befohlen hat, und dass sie von den Controllirungen, die in Frankreich einen unter der Aufsicht der Regierung stehenden, privaten Industrie-Gegenstand ausmachen, als sicherer und vortheilhafter freiwillig angenommen wurde. Wir erwarten, übrigens ein Handbuch dieser Probirmethode, welches auf Befehl der französischen Regierung von Gay-Lussac herausgegeben werden soll.

Desrosnes  
Abdampfungs-Apparat.

Desrosnes \*) hat einen Abdampfungsapparat für Extracte beschrieben, vermittelt dessen eine rasche Abdampfung durch eine grosse Oberfläche und bei ungefähr  $+ 90^{\circ}$  bezweckt wird. Die abzudampfende Flüssigkeit wird in einem von der Rechten zur Linken und von der Linken zur Rechten beständig abwechselnden Strom über eine geneigte Ebene geleitet, deren Neigung sehr klein ist, und die aus einem Dampfkessel von unten mit Wasserdämpfen erhitzt wird. Diese Anstalt wird auch zur Abdampfung von Pflanzenextracten angewendet. In Betreff dieses letzteren Endzwecks scheint sie mir mit einem grossen Fehler behaftet zu sein, der darin besteht, dass sie mehr als irgend eine andere Abdampfungsmethode den die Pflanzenextracte am meisten zerstörenden Umstand, nämlich den beständi-

---

\*) Journal de Pharm. XVI. 578.

gen Luftwechsel über ihrer Oberfläche, begünstigt. Man sucht zwar eine hohe Temperatur, und das Kochen zu vermeiden, allein dies ist nicht von der Wichtigkeit, wie die Vermeidung des Luftzutritts. Wenn man daher bei einem vorsichtig regirten Feuer die Extracte in Destillationsgefäßen kochend so weit abdampft, bis sie eine gewisse Consistenz erlangt haben, über welche hinaus sie leicht anbrennen würden, so erhält man ihre Oberfläche in beständiger Berührung mit fast luftfreiem Wassergas, und man bewahrt sie so vor Veränderung. Es bleibt alsdann nichts weiter übrig, als ihnen im luftleeren Raum die letzte Consistenz zu geben, was wohl ebenfalls keinen großen Schwierigkeiten unterworfen sein möchte.

Haüy \*) hat eine sehr einfache Methode beschrieben, große Massen von Auflösungen durch kleine Filtra zu filtriren, ohne nöthig zu haben, gegenwärtig zu sein und beständig von Neuem aufzugießen. Den größten Theil der Trübung läßt man sich absetzen, um ihn zuletzt auf das Filtrum zu bringen, und gießt die darüber stehende unklare Flüssigkeit in eine Flasche ab, die man mit einem Kork versieht, durch den eine offene Glasröhre von 2 bis 3 Linien inneren Durchmesser geht. Die Flasche wird nun, von einem besonderen Arm getragen, auf die Weise umgekehrt, über das Filtrum im Trichter gestellt, daß die Mündung der Glasröhre etwas tiefer als die zu filtrirende Flüssigkeit im Trichter zu stehen kommt. Sobald das Niveau unter die Mündung der Röhre sinkt, fließt aus der Flasche eine neue Portion heraus, und das Filtriren fährt nun auf diese Weise

Filtrir-Apparat.

\*) Poggendorff's Annal., XVIII. 408.

so lange fort, als noch in der Flasche Flüssigkeit bleibt. Diese Methode ist so einfach und so bequem, daß es unbegreiflich scheint, warum sie nicht schon längst eingeführt ist, zumal da sie auf demselben Prinzip beruht, welches angewendet wird, um in den Oellampen das Niveau des Oels auf derselben Höhe zu erhalten. Eine wesentliche Erleichterung ist es, wenn die untere Mündung der Glasröhre etwas schief abgeschnitten ist, oder wenn sie an der Seite einen kleinen Ausschnitt hat, durch den die Luft einzudringen anfangen kann, sobald die Flüssigkeit tief genug gesunken ist.

Haüy's Idee veranlafte bei mir den Versuch, eine Methode aufzufinden, vermittelst deren man nach einem gleichen Principe Niederschläge auswaschen könnte, und dies glückte über alle Erwartung. In Poggendorff's Annalen (Bd. XVIII. pag. 411.) ist diese Methode beschrieben. Dieses Instrument besteht aus einer Glasröhre, die, wie oben, in die Mündung einer umgekehrten Wasserflasche gesteckt ist; am oberen Ende ist diese Röhre offen, und am unteren ist sie ausgezogen und etwas umgebogen, und gleich über der Biegung an dem ausgezogenen Ende abgeschnitten. Ungefähr eine Linie über der aufwärts gewandten, kleinen unteren Oeffnung befindet sich ein Loch, auf welches eine zweite feinere, aufwärts gebogene Glasröhre aufgelöthet ist. Durch diese Oeffnung dringt Luft ein, und durch die umgebogene tiefere Oeffnung fließt das Wasser aus, sobald die Flüssigkeit im Trichter bis zu einem gewissen Stand gesunken ist. Da der ausfließende Wasserstrahl aufwärts gerichtet ist, so bleibt das reine Wasser stets oben stehen, und dadurch geht die Auswaschung sowohl rasch als vollständig vor sich, ohne daß die Ope-

ration dabei eine andere Aufmerksamkeit verlangt, als daß man durch Wegnahme der Flasche das Auswaschen beendigt, sobald es nicht länger fortgesetzt zu werden braucht, oder daß man den Niederschlag umrührt, wenn das Wasser in demselben Kanäle gebildet hat.

---

## Mineralogie.

Mineralsystem.

— Ein neues Mineralsystem ist von Glocker vorgeschlagen worden \*). Wiewohl dasselbe mehr als die meisten anderen auf den individuellen Ansichten seines Gründers beruht, und sich also nicht auf ein bestimmtes durchgreifendes Prinzip stützt, so werde ich doch hier Einiges daraus hervorheben. — Die Erzeugnisse des Mineralreichs werden in 18 Familien eingetheilt. Das Prinzip, wornach diese gebildet sind und auf einander folgen, ist: *die strengste Beobachtung der Harmonie zwischen ihren äusseren physikalischen oder naturhistorischen und ihren chemischen Characteren*, und wo eine solche Harmonie fehlt, erhalten die am besten in die Augen fallenden äusseren Charactere den Vorzug vor den mehr verborgenen chemischen. Die Familien sind folgende: 1) Anthracite, enthält Graphit, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf. 2) Asphaltite, Bergöl, Bergtalg, Honigstein etc. 3) Thiolithe, enthält gediegenen Schwefel in verschiedenen Formen. 4) Cinnabarite, durchsichtige Schwefelmetalle oder Blenden. 5) Lamprochalcite, undurchsichtige, schwarze oder graue Schwefelmetalle. 6) Pyrite, weisse, metallglänzende, oder gelbe undurchsichtige Schwefelmetalle, z. B. Glanzkobalt, Mispikel, Schwefelkies. 7) Gediogene Metalle. 8) Oxydolithe, Metalloxyde, theils für sich, theils mit einander oder mit Erden verbunden, z. B. Eisenerze, Rutil, Tantalit, Pecherz,

---

\*) Isis 1830. November. p. 1087.

Cronstedtst etc. 9) Amphibolithe, z. B. Gado-  
 mit, Sphen, Augit, Hornblende, Epidot, Disthen,  
 Diaspor u. a. 10) Sclerolithe, Edelsteine und  
 Quarz, z. B. Vesuvian, Helvin, Granat, Zirkon,  
 Diamant, Rubin, Chrysolith, Quarz etc. 11) Pyro-  
 machite, hierher gehört Andalusith, Scapolith, So-  
 dalith, Feldspath, Nephelin, Prehnit u. a. 12) Zeo-  
 lith. 13) Argillite, z. B. Thonarten, Mergel  
 u. a. 14) Margarite, Glimmer und Talkarten.  
 15) Halochalcite, gefärbte, unlösliche Metallsalze.  
 16) Chalcobaryte, mehrentheils ungefärbte, unlös-  
 liche Metallsalze; jedoch gehört hierher auch chrom-  
 saures und molybdänsaures Blei. 17) Hallithe,  
 unlösliche Erdsalze, und 18) Hydrolithe; in Was-  
 ser lösliche Salze von Alkali, Erde oder Metall-  
 oxyd. — Das diesem Systeme zu Grunde liegende  
 Princip ist von allen an Systemen das fruchtbarste;  
 man könnte sagen, tot capita, tot systemata.

Gustav Rose \*) hat zwei neue Tellurerze *Neue Mine-  
 aus der Silbergrube Savodinski im Altai beschrie-  
 ben. Sie sind Tellursilber und Tellurblei. Von Tellursilber  
 ersterem hatte man im naturhistorischen Museum zu  
 Barnaul am Ob. zwei große Stufen, jede von un-  
 gefähr einem Cubikfuß und mit nur sehr weniger an-  
 hängender Gebirgsart. Das Tellursilber ist eine me-  
 tallglänzende, nicht krystallisirte, grobkörnige Masse:  
 Farbe zwischen stahlgrau und bleigrau; weich und  
 halb geschmeidig; spec. Gew. 8,412 bis 8,562. Es  
 besteht aus Silber 62,63, Tellur 37,37 und kupfer-  
 haltigem Eisen 0,50. Die Formel für seine Zusam-  
 mensetzung ist AgTe.*

Das Tellurblei ist ebenfalls nicht krystallisirt,  
 zeigt aber deutliche Durchgänge und krystallinische

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 64.



**Textur.** Es ist zinnweiß, ungefähr wie gediegen Antimon, metallglänzend und läßt sich pulvern. Spec. Gew. 8,159. Es sitzt im Tellursilber in kleinen Partien eingesprengt. Die geringe Menge, in der es vorhanden war, erlaubte Rose keine so ausführliche Analyse als er wünschte; indessen schien das erhaltene Resultat auszuweisen, daß es  $\text{PbTe}$  ist, verunreinigt mit 2 p. C.  $\text{AgTe}$ .

**Vanadinsau-  
res Blei.**

Ein allerdings nicht neues, aber hinsichtlich der Zusammensetzung erst neu erkanntes Mineral ist das vanadinsaure Blei. Dasselbe stammt von Zimapan in Mexico her. Es wurde zuerst von Del Rio untersucht; dieser fand darin 80,72 Bleioxyd, 14,8 einer Metallsäure von einem eigenen Metall, das er Erythronium nannte, wegen der Eigenschaft der Salze dieser Säure, im Feuer eine schön rothe Farbe anzunehmen, und ferner etwas Arseniksäure und Eisenoxyd. Allein dasselbe Mineral wurde nachher von Collet-Descotils \*) untersucht, der erklärte, daß Del Rio's neues Metall nichts Anderes als Chrom sei, und daß das Mineral aus 74,2 Bleioxyd, 3,5 Eisenoxyd, 16 Chromsäure und 1,5 Salzsäure bestehe. Als Sefström's Entdeckung des Vanadiums bekannt wurde, fand Wöhler, daß die Säure in diesem Mineral Vanadinsäure ist. Im Zusammenhange mit den Untersuchungen über das Vanadium habe ich nachher dieses Mineral analysirt; es ist eigentlich farblos, krystallisirt, jedoch unregelmäßig, und enthält zwischen allen Ablösungen Eisenoxydhydrat fein eingemengt, wodurch es braun aussieht. Es besteht aus 25,33 p. C. basischem Chlorblei, 74 p. C. basischem vanadinsäuren

---

\*) Gilbert's Annalen der Ph. XVIII. 122. Neues allgem. Journ. für Chemie. II. 695. und V. 125.

Blei, 0,67 Eisenoxydhydrat, und einer kleinen Spur von arseniksaurem Blei. Diefs kann die Formel  $\text{PbClPb}^2 + 3\text{Pb}^2\ddot{\text{V}}$  geben.

Boussingault \*) hat ein Bleimineral von Paramo-Rico bei Pamplona in Südamerika untersucht. Es ist gelbgrün und bildet kleine Concretionen; spec. Gew. 6,0. Es besteht aus Bleioxyd 73,8, Molybdänsäure 10,0, Kohlensäure 2,9, Salzsäure 1,3, Phosphorsäure 1,3, Chromsäure (scheint nicht Vanadinsäure gewesen zu sein) 1,2, Eisenoxyd 1,7, Thonerde 2,2, Quarz 3,7.

Basisches  
molybdäns.  
Blei.

Nach ihm ist es zusammengesetzt aus  $\text{Pb}^3\ddot{\text{Mo}}$  56,7,  $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$  17,5,  $\text{PbCl}$  6,6,  $\text{Pb}^2\ddot{\text{P}}$  5,4,  $\text{Pb}\ddot{\text{Cr}}$  3,6, Bergart 7,6, überschüssigem Bleioxyd 0,7 (Verlust 1,9). — Jedenfalls ist dieses Mineral als neu zu betrachten.

Göbel \*\*) hat eine natürliche schwefelsaure Thonerde vom Ararat untersucht, die sich in Gestalt einer weissen ausgewitterten Salzmasse fand. Sie war in Wasser löslich und bestand, nach Göbel's Analyse, aus  $\text{Al}\ddot{\text{S}}^2$  mit einer nicht bestimmten Menge Wassers, und gemengt mit 3 Procent schwefelsaurem Eisenoxydul.

Zwei Drittel  
schwefelsaure  
Thonerde.

Breithaupt hat mineralogisch einige Mineralien beschrieben, die er für neu hält: 1) Peganit, ein krystallisirtes grünes Mineral aus dem Uebergangs-Kieselschiefer zwischen Langenstriegis und Frankenberg in Sachsen. Es ist eine wasserhaltige phosphorsaure Thonerde, und findet sich in Begleitung von einem Wawellit. 2) Hedyphan, ein weisses, glänzendes Mineral von Långbanshytta, welches hauptsächlich aus arseniksaurem Blei besteht, — Dasselbe ist schon vor ungefähr 10 Jahren von

Neue Mineralien von  
Breithaupt.

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 401.

\*\*) A. u. O. p. 308.

Carl Retzius entdeckt worden; allein es scheint nur sehr selten vorzukommen, denn zu den wiederholten Malen, daſs ich ſeitdem auf den Halden von Långbanshytta nach Mineralien ſuchte, habe ich es nicht wieder zu ſehen bekommen. 3) Polysphärit, in den Freyberger Gruben Gelobt Land, Niklas, Sonnenwirbel u. a., ſcheint Bleioxyd, Phosphorsäure und Thonerde zu enthalten. 4) Antimonphyllit; Fundort unbekannt. Grauweiſs, in dünnen, ungleichwinkligen, ſechſſeitigen Prismen krystallisirt. Enthält Antimonoxyd; ob noch einen Beſandtheil mehr, iſt unbekannt. 5) Dermatin, aus dem Serpentinbruch bei Waldheim in Sachſen; dunkel olivengrün bis leberbraun, von geringer Härte, geringem Fettglanz, ſich hart brennend.

Bekannte  
Mineralien.  
Tellurwismuth:

Wehrle \*) hat bekannt gemacht, daſs 3 Meilen von Schemnitz, beim Dorfe Schubhau, Tellurwismuth gefunden worden ſei, und zwar in nicht unbedeutender Menge. Nach ſeiner Unterſuchung beſteht es aus 60,0 Wismuth, 34,6 Tellur und 4,8 Schwefel mit Selen, was mit der Formel  $\text{BiS} + \text{BiTe}^2$  übereinſtimmt. Bei Kunz und Pfanzert in Wien iſt dieſes Tellurerz käuflich zu haben.

Gediegen Palladium.

In Betreff der im vorigen Jahresb., p. 167., erwähnten Entdeckung von Palladium auf dem Harz, iſt zu berichtigen, daſs es daſelbſt nicht als Selenpalladium vorkommt, ſondern als gediegen Palladium, wie aus einer ſpäteren Unterſuchung von Zinken, deren Reſultat mir freundschaftlichſt mündlich mitgetheilt wurde, hervorgegangen iſt. Es bildet kleine, weiſſe, glänzende Schuppen, die öfters mit bloſſen Augen kaum ſichtbar ſind, ſparsam ein-

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 482.

gesprengt in dem von Selenblei umgebenen gediegenen Gold.

Engelhardt \*) hat eine Vergleichung zwischen den Diamanten führenden Gebirgsarten in Sibirien und Brasilien mitgetheilt, in Betreff welcher ich indessen auf die Abhandlung verweisen muß.

Diamant.

Hefs hat einen Diaspor vom Ural, aus der Nähe von Miask, analysirt, der früher unrichtigerweise für Antophyllit gehalten wurde. Er ist schmutzig rothgelb, krystallisirt, und wird durch Digestion mit Salzsäure farblos. Die Säure löst dabei Eisenoxydhydrat auf, ohne im Mindesten auf den Diaspor zu wirken, welcher nach der Analyse von Hefs \*\*) aus 85,44 Thonerde und 14,56 Wasser, =  $\text{AlH}$ , bestand.

Diaspor.

Turner \*\*\*) hat mehrere Arten von Wad untersucht. Der gewöhnlichste von Upton Pine in Devonshire hatte eine unerwartete Zusammensetzung. Er besteht nämlich aus dem Hydrat des Superoxyds, gemengt mit ganz wenigem Manganoxymbaryt. — Wad aus Derbyshire bestand aus Baryterde 5,40, Manganoxyd 38,59, Eisenoxyd 52,34, Wasser 10,29, Bergart 2,74. Diese Zahlen geben 11,7 p.C. Manganoxymbaryt =  $\text{BaMn} + \text{H}$ , und 84,92 p.C. Eisenoxyd: Manganoxydhydrat =  $\text{MnH} + 2\text{FeH}$ .

Wad.

Magnus †) hat gefunden, daß Vesuvian, von jedem Fundort, bei starkem Feuer im Platintiegel zu einem klaren, grünen, blasenfreien Glas schmilzt

Vesuvian,  
Veränderung  
dess. durch  
Schmelzen.

\*) Poggendorff's Annal. XX. 524.

\*\*) A. a. O. XVII. 255.

\*\*\*) Edinb. Journal of Science N. S. II. 218.

†) Poggendorff's Annal. XX. 477.

und dabei 0,7 p. C. an Gewicht verliert. Nach diesem Schmelzen nimmt er aber ein größeres Volumen ein als vorher. Auch mit Granat, Feldspath und anderen Mineralien ist dies der Fall; diese enthalten aber nach dem Schmelzen Blasen, und es lässt sich daher aus ihrer Volumsveränderung nichts Gewisses abnehmen. Die Volumsveränderung beim Vesuvian ist so groß, daß sein spec. Gewicht im geschmolzenen Zustande  $\frac{1}{7}$  geringer ist als im krystallisirten. Als Ursache dieser Erscheinung äußert Magnus die Vermuthung, daß bei der Krystallisation die Kraft, von der sie abhängt, die Atome regelmäßig und in einen engeren Raum zusammenlege, als es bei einem schnelleren Erstärren zu Glas geschehe. Darum bemerke man keine solche Volumveränderung bei krystallisirten Mineralien oder Salzen, die beim Erkalten krystallinische Textur annehmen. Allein Reaumursches Porzellan oder Glas, welches krystallisirte Theile enthält, verliere, nach älteren Versuchen, am spec. Gewicht, wenn es von Neuem geschmolzen werde.

Glimmer zu  
Polarisations-  
Versuchen.

Kobell \*) hat gezeigt, daß man zu Versuchen mit polarisirtem Licht eben so gut ein Glimmerblatt gegen einen schwarzen Spiegel, wie Turmaline gebrauchen könne. Es ist hierzu gleichgültig, ob der Glimmer ein- oder zweiachsig sei; in Betreff der Anwendung selbst, die mehr im Interesse der Physik als der Mineralogie liegt, verweise ich auf die Abhandlung.

Chiastolith.

Landgrebe \*\*) hat den Chiastolith analysirt; sein Fundort ist nicht angegeben. Er enthielt Kieselerde 68,497, Thonerde 30,109, Talkerde 1,125,

\*) Poggendorff's Annal. XX. 343.

\*\*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 63.

Wasser und etwas Kohle 0,269. Bestimmte Verhältnisse in einem so gemengten Fossil wären nicht zu erwarten gewesen. Er fügt hinzu, er habe die Vermuthung von Berzelius (Anwendung des Löthrohrs 2te Aufl. p. 267.), daß viele Chiasolithen, die sich durch ihre Weichheit auszeichnen, eine größere Menge Talkerde enthalten, nicht bestätigt gefunden, indem er nur eine unbedeutende Menge Talkerde gefunden habe. Meine Bemerkung hierüber an jener Stelle war nicht sowohl eine Vermuthung, als vielmehr die bestimmte Aeußerung, daß die groben und weichen Krystalle eine Talkart sind, und gründet sich auf eine von Arfvedson angestellte Analyse eines in der Sammlung der Akademie befindlichen Chiasoliths aus der Bretagne, von fast einem Zoll Durchmesser, mit einem schönen Kreuz und so dicht, daß er beim Reiben mit Leinen Politur, aber dabei so weich, daß er vom Nagel Eindrücke annimmt. Arfvedson's Analyse gab: Kieselerde 46,3, Thonerde 36,0, Eisenoxyd 2,6, Kali 11,3, Talkerde 2,7, Wasser 1,1; er schlug dafür die Formel  $\frac{K}{M} \left\{ S^2 + 6 \frac{A}{F} \right\} S$  vor. — Kali scheint Landgrebe nicht gesucht zu haben.

Herberger \*) gibt an, daß er eine körnige Lithion in der Lava vom Aetna analysirt habe, die 7 Procent Lithion enthalte. Das ganze Resultat der Analyse ist: Kieselerde 32,58, Thonerde 15,00, Eisenoxyd 5,13, Kalk 5,80, Manganoxyd 6,50, Kali 1,99, Lithion 7,5, Talkerde 25,00 (Verlust 0,49).

Lithion in der  
Lava vom  
Aetna.

Shepard \*\*) gibt einen neuen Fundort von zinnhaltigem Tantalit an. Er ist in der merkwür-

Zinnhaltiger  
Tantalit.

\*) Brandes Archiv XXXIII. 10.

\*\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 353.

digen, turmalinführenden Gebirgsart bei Chesterfield in Massachusetts gefunden worden.

Krystallform  
des Wawel-  
lits.

Senff \*) hat die Krystallform des Wawel-  
lits von Frankenberg (vergl. das Vorhergehende  
p. 201.) beschrieben. Er konnte indessen nur die  
Endflächen von Nadeln messen, von denen die  
größte nur  $\frac{1}{6}$  Linie Durchmesser hatte. Ich ver-  
weise auf seine Beschreibung.

Kieselmalachit.

Kobell \*\*) hat den Kieselmalachit von Bogoslofsk in Sibirien untersucht. Er bestand aus Kiesel-  
erde 36,54, Kupferoxyd 40,00, Wasser 20,20,  
Eisenoxyd 1,00, Bergart 2,10, und gibt die Formel  
 $\text{Cu}^3 \text{Si}^2 + 6\text{H}$ .

Arseniksaures  
Kupferoxyd.

Derselbe \*\*\*) hat den Olivenit analysirt, und  
ihn nach der Formel  $\text{Cu}^4 \text{As}$  zusammengesetzt ge-  
funden, wobei jedoch  $\frac{1}{3}$  der Base mit Phosphorsäure  
statt Arseniksäure verbunden ist. Er enthält 3,5  
p. C. Wasser, welches jedoch entweder zufällig,  
oder mit dem phosphorsauren Salz als  $\text{Cu}^4 \text{P} + 8\text{H}$   
verbunden zu sein scheint. Das procentische Re-  
sultat ist Arseniksäure 36,71, Phosphorsäure 3,36,  
Kupferoxyd 56,43, Wasser 3,50. Dieses Mineral  
hat die Eigenthümlichkeit, daß es nach dem Schmel-  
zen zwischen den Spitzen einer Platinzange beim  
Erstarren krystallisirt, wobei es aber nicht Facet-  
ten, sondern strahliges Gefüge annimmt.

Kupfer-  
schaum.

Derselbe hat auch den Kupferschaum von Fal-  
kenberg in Tyrol analysirt, ein strahlig blättriges  
Mineral, von sehr schöner, grüner Farbe; kommt  
mit Malachit und schwefelsaurem Baryt vor. Es

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 474.

\*\*) A. a. O. pag. 254.

\*\*\*) A. a. O. pag. 249.

besteht aus Arseniksäure 25,01, Kupferoxyd 43,8, Wasser 17,46, kohlensaurem Kalk 13,65. Wenn letzterer bloß zufällig ist, so besteht es aus  $\text{Cu}^s \text{As} + 9$  oder  $10\text{H}$ ; ist er wesentlich, so stimmt die Analyse ziemlich gut mit  $\text{CaC} + \text{Cu}^s \text{As} + 9\text{H}$  überein.

Dumas \*) hat ein Steinsalz von Wieliczka In Wasser de- untersucht, welches die Eigenschaft besitzt, beim crepitirendes Auflösen in Wasser mit Decrepitationen zu zer- Steinsalz, springen, und dabei Luftbläschen zu entwickeln. Unter dem Microscop zeigt es keine sichtbare Hö- lungen; bei der Auflösung gibt es sein halbes Vo- lumen eines brennbaren Gases, welches Wasser- stoffgas ist, von dem es aber unbestimmt ist, ob es kohlenstoffhaltig ist oder nicht. Dieses Kochsalz scheint unter hohem Druck erstarrt und krystallisirt zu sein, wodurch in seine Zwischenräume das Gas eingepreßt wurde, welches nun beim Auflösen der Masse entweicht.

Cotton \*\*) hat in den vereinigten Staaten in Tennessee, 10 engl. Meilen südlich vom Erie-Canal, Quellen gefunden, die von einem Hügel entsprin- gen, der aus einer großen Menge, mit einer grau- lichen Erde gemengten Schwefelkies besteht und mit Pflanzenstoffen bedeckt ist, die von Schwefelsäure verkohlt sind. Das Wasser dieser Quellen enthält so viel freie Schwefelsäure, daß die während der Regenzeit in der Nähe gewachsenen Pflanzen theil- weise verkohlt werden, wenn die trockene Jahres- zeit eintritt, und die Säure sich durch Verdunstung des Wassers concentrirt.

Natürliche  
Schwefel-  
säure.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 116.

\*\*) Geiger's Magazin, 1830. Febr, p. 105.



Schwefelsau-  
res Uranoxyd.

Das bei Joachimsthal vorkommende, zuerst von John analysirte schwefelsaure Uranoxyd ist, seinen äusseren Eigenschaften nach, von Haidinger \*) beschrieben, und von demselben *Johannit* genannt worden, zu Ehren des Erzherzogs Johann von Oestreich, der nicht allein ein Beschützer der Bergwissenschaft und Mineralogie ist, sondern auch selbst mit Eifer diesen Wissenschaften obliegt.

Bernstein in  
Sandstein.

Göbel \*\*) gibt an, dass Engelhardt und Ulprecht Körner von Bernstein in demjenigen Sandstein gefunden haben, welcher dem Estländischen, Orthoceratiten führenden Uebergangskalk untergelagert ist; auch habe Göbel jene Körner bei der chemischen Prüfung für Bernstein erkannt. — Diese Thatsache verdient mit der äussersten Genauigkeit untersucht zu werden. Bis jetzt sind noch keine deutliche Pflanzentüberreste in jenem Sandsteine gefunden worden, und der Bernstein, welcher wohl entschieden der Bildungsperiode, der Braunkohlen angehört, ist also in einer weit jüngeren Periode entstanden, als die ist, deren Producte überall auf den Urgebirgsarten liegen, und die also die älteste aller im Wasser gebildeten Gebirgsarten ist.

---

\*) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 306.

\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.

## *Pflanzenchemie.*

Mit der grösseren Vollendung der unorganischen Chemie wird das Gebiet für Arbeiten in derselben eingeschränkter; sie gehen in's Einzelne, und immer mehr werden Materien von geringerem Interesse Gegenstände der Untersuchung. So finden wir, bei Vergleichung der Berichte über die Fortschritte der Wissenschaft, wie die Salze, auf deren nähere Kenntniss vor 20 bis 25 Jahren ein nur beschränkter Werth gelegt wurde, von Jahr zu Jahr einem näheren Studium unterworfen wurden. Allein in dem Maasse, je weniger in der unorganischen Chemie für den, der sein Gebiet mit theoretischem Blick durchschauen will, mit leichter Mühe zu thun übrig bleibt, um so mehr wird er zu der organischen Chemie gezogen, die noch, gleich einem unbebauten Felde, da liegt, auf dem nur hier und da technische Anwendungen schöne theoretische Eroberungen gemacht haben. Wir sehen daher, wie mit jedem Jahre die Arbeiten in diesem Theile der Wissenschaft an Menge und Interesse zunehmen. Es ist ein grosses Feld für Ernten, die aber, wenn sie von Dauer sein sollen, eine weit grössere Tiefe des Blicks und grössere Klarheit der Vorstellung, als die Arbeiten in der unorganischen Chemie, verlangen, und vor allem eine streng gezügelte Einbildungskraft voraussetzen, wenn nicht der theoretische Theil der organischen Chemie zu einem verwirrten Gebilde phantastischer Gestalten ausarten soll.

Die Zusammensetzung vegetabilischer Körper, theoretisch betrachtet.

R. Herrmann \*) (in Moskau, derselbe, der die Zusammensetzung des Lithions richtiger bestimmte) hat eine Ansicht über die elementare Zusammensetzung organischer Körper mitgetheilt, die, wenn sie auch nicht als annehmbar befunden werden sollte, doch von solchem Interesse ist, daß sie beachtet zu werden verdient. — Er theilt die Pflanzenstoffe in 3 Hauptklassen: saure, indifferente und basische, und sucht für eine jede dieser Klassen eine besondere Zusammensetzungsweise. Die sauren sind Oxyde eines Radicals, welches in den meisten Fällen  $\text{CH}$  ist, in manchen wohl auch ein anderes relatives Verhältniß zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, wie z. B.  $\text{C}^2\text{H}^3$  in der Essigsäure. Bei 5 Säuren, Galläpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure und Ameisensäure, trifft das Verhältniß ein, daß sie auf variirende Mengen Sauerstoff, eine den Kohlenstoffatomen gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten. Das Radical der Essigsäure ist  $\text{C}^2\text{H}^3$ . Ueberhaupt, enthält eine Säure nichts weiter als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so wird es nicht schwer, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in einem mehr oder weniger einfachen Verhältniß zusammenzupaaren. In Betreff der beiden anderen Klassen geht Herrmann von der Annahme aus, daß sie als aus zwei zusammengesetzten Körpern zusammengesetzt betrachtet werden müssen, d. h. er betrachtet sie nicht mehr als zusammengesetzte Atome der ersten, sondern als solche der zweiten Ordnung, und ausdrücklich nicht als Oxyde eines zusammengesetzten Radicals, sondern als Salze von einem electropositiv und einem electronegativ zusammengesetzten Bestandtheil.

---

\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 368.

Die binären Verbindungen, woraus sie bestehen, sind folgende:

1. Kohlenwasserstoff, zu einem Atom von jedem,  $\text{CH}$ . Diese Verbindung kennen wir noch nicht im isolirten Zustande.

2. Eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff mit 3 At. Wasserstoff,  $\text{C}^2\text{H}^3$ , woraus, nach Herrmann's Versuchen, das Citronenöl besteht.

3. Ein Atom Kohlenstoff mit 2 At. Wasserstoff,  $\text{CH}^2$ , im ölbildenden Gas, bekannt als Gas, und, nach Herrmann's Analyse, auch als Petroleum. Diese 3 sind electropositiv.

4. Eine Verbindung von 2 At. Sauerstoff mit 3 At. Wasserstoff,  $\text{O}^2\text{H}^3$ ; unbekannt in isolirtem Zustande.

5. Wasserstoffsuperoxyd,  $\text{OH}$ .

6. Wasser,  $\text{OH}^2$ , und

7. Stickstoffoxydul  $\text{ON}$ . Diese 4 sind electronegativ.

Die andere Klasse besteht aus Gruppen, die von mehreren Körpern gebildet werden; z. B. die Zuckergruppe, worin Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzenleim und Holz begriffen sind. Da die älteren, ziemlich tadellosen und übereinstimmenden Analysen, die wir von einigen von diesen, wie zum Beispiel Gummi und Stärke, besitzen, bei der Verallgemeinerung des erforderlichen Zusammensetzungsprinzips nicht passen wollten, so hat er sie selbst einer Analyse unterworfen, jedoch ohne vorausgegangenes Trocknen, so wie sie nach einige Zeit langem Trocknen in der Luft bei  $+15^\circ$  erhalten wurden, und auf diese Weise gaben sie Resultate, die mit dem Prinzip übereinstimmten. Allein dies heisst offenbar sich selbst hintergehen. Denn es ist bekannt, dass die Luft niemals frei von Wassergas

ist, und dafs alle Körper daraus eine Quantität Wasser in sich condensiren, die mit dem Hygrometerstand veränderlich ist, und bei organischen Körpern sehr viel beträgt. Wenn es nun nöthig ist, die Elemente des hygroskopischen Wassers als Bestandtheile eines organischen Körpers mit einzurechnen, um ein übereinstimmendes Resultat zu bekommen, so ist dieß ja ein offener Beweis, dafs das Prinzip verwerflich ist. — Auf diese Weise bekommt er die Arten in der Zuckergruppe folgendermaassen zusammengesetzt:

Holz (Fichtenholz) .	10 CH + 8 OH
Rohrzucker . . .	10 CH + 9 OH
Tragantgummi . .	10 CH + 10 OH
Kartoffelstärke . .	10 CH + 11 OH
Arabisches Gummi .	10 CH + 12 OH

Allein Traubenzucker wollte nicht anders passen, als dafs er als eine Verbindung von 1 Atom Rohrzucker mit 3 At. Wasser betrachtet wurde.

Bei den fetten Oelen fand er, dafs die Anzahl der Wasserstoffatome immer  $1\frac{1}{2}$  Mal die zusammengelegte Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome war, und Mohn- und Wallnufsöl =  $100\text{C}^2\text{H}^3 + 9\text{O}^2\text{H}^3$ , dagegen Leinöl =  $100\text{C}^2\text{H}^3 + 12\text{O}^2\text{H}^3$  ist.

Von den flüchtigen Oelen nimmt man an, dafs es davon zwei Arten gebe, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie. Er analysirte das Steinöl, und fand seine Zusammensetzung  $\text{CH}^2$ , oder gleich mit der des ölbildenden Gases; ferner das rectificirte Citronenöl und rectific. Terpenthinöl, die er gleich zusammengesetzt fand, nämlich =  $\text{C}^2\text{H}^3$ . Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele sind, gleich den fetten, Verbindungen von diesen mit  $\text{O}^2\text{H}^3$ . Campher ist z. B.  $100\text{C}^2\text{H}^3 + 15\text{O}^2\text{H}^3$ . Auch die Harze haben

eine ähnliche Zusammensetzung. Das Colophonium ist nach Gay-Lussac's und Thénard's Analyse  $100\text{C}^2\text{H}^3 + 13\text{O}^2\text{H}^3$ . Aus Unverdorben's Versuchen wissen wir jedoch, daß das Colophonium ein Gemenge von mehreren, ziemlich ungleichen Harzen ist. Aether und Alkohol sind bekanntlich so zusammengesetzt, daß man schon längst ihre Zusammensetzung mit 1 Vol. ölbildenden Gas und  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{4}$  Vol. Wassergas repräsentirte.

Die dritte Klasse oder die Salzbasen können alle durch  $x\text{CH} + \text{ON}$  repräsentirt werden; wir werden weiter unten sehen, wie durchaus unrichtig diese Vorstellung ist. — Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten, die Speculation greift der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag; allein wenn auch jene in Irrthum geräth, so bleibt doch immer jeder Versuch, zu allgemeineren Ansichten zu gelangen, ein rühmliches Bestreben.

Henry d. J. und Plisson \*) haben eine ausführliche Beschreibung von einem von ihnen erfundenen Plan zur Anstellung organischer Analysen gegeben, dessen Grundprinzip darin besteht, daß die relativen Quantitäten aller Bestandtheile durch Messung in Gasform bestimmt werden sollen, so daß nach ihrer analytischen Methode selbst das Wasser, dessen sichere Bestimmung sonst so leicht ist, durch Antimonkalium zersetzt, und der Wasserstoff in Gasform gemessen wird. Schon im vorigen Jahresb., p. 187., sagte ich einige Worte darüber; auch diesmal enthalte ich mich aller weiteren Details dieser analytischen Methode, von der ich nicht zweifle, daß man damit zu richtigen Resultaten gelangen

Methoden für  
die Analyse  
organischer  
Körper.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 94.

könne, aber gewiß nur mit einem unnöthigen Aufwand von Zeit und Mühe; und irre ich mich nicht, so zeugen die von den Verfassern, zur Bekräftigung dieser Methode ausgeführten Analysen einiger weiter unten anzuführenden Stoffe, gerade nicht von einem Vorzug, den man dieser Methode in Betreff der Richtigkeit des Ausschlags vor den bisher gebrachten zu geben hätte.

Auch Tünnermann \*) hat eine ihm eigenthümliche Methode vorgeschlagen, auf welche ich diejenigen verweise, die der Geschichte dieses Gegenstandes wegen Kenntniss davon nehmen wollen; und auch er hat die Anwendbarkeit seiner Methode durch eine Analyse bewiesen, die ein unrichtiges Resultat gab.

Nach Anführung dieser, nach meiner Meinung weniger geglückten Vorrichtungen, ist es befriedigend, noch einer anderen erwähnen zu können, die nicht allein ihrem Zweck zu entsprechen, sondern auch eine grössere Vollkommenheit zu erreichen scheint. Sie ist von Liebig \*\*). Leider lassen sich ohne Zeichnung keine Details davon mittheilen. Für Substanzen, die bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist der Apparat sehr einfach. Die Verbrennungsröhre hat hinten eine aufwärts gebogene Spitze, und vorne werden die Gase zuerst durch Chlorcalcium, zur Aufnahme des Wassers, und alsdann durch eine ebenfalls gewogene concentrirte Lösung von kaustischem Kali geleitet. Nach beendigter Operation wird die Spitze abgebrochen und mit dem Munde durch den Appa-

---

\*) Kastner's Archiv. II. 188.

\*\*) Privatim mitgetheilt, später beschrieben in Poggend. Annalen. XXI. 1.

rat langsam Luft gesogen, die auf diese Weise durch den verbrannten Rückstand streicht, und alles noch zurückgebliebene Wasser- und Kohlensäuregas wegführt, welche beide bis auf die geringsten Quantitäten in den gewogenen Gefäßen erhalten werden. Enthält die zu analysirende Substanz Stickstoff, so bleibt der Apparat im Ganzen derselbe, allein so eingerichtet, daß nur das Stickgas aufgesammelt wird, und indem dabei eine größere Menge der zu analysirenden Substanz zur Verbrennung genommen wird. Liebig hat alle Fehlerquellen bei der Analyse solcher Substanzen genau studirt, glaubt sie aber noch nicht mit vollkommener Sicherheit vermeiden zu können. Diejenigen Substanzen, die viel Stickstoff enthalten, bei deren Analyse also das erhaltene Kohlensäure- und Stickgas Brüche mit kleinen Zahlen von einander sind, ist es leicht, zu einer vollkommenen Genauigkeit zu gelangen; allein in den Fällen, wo das Volumen des Kohlensäuregases z. B. 30- bis 40mal das des Stickgases ist, bewirkt eine so geringe Einmischung von atmosphärischer Luft, die bei einem anderen Versuche nur ein gewöhnlicher Beobachtungsfehler sein würde, eine wesentliche Aenderung im Resultate, und besonders für solche Fälle hat Liebig seinen Apparat berechnet. Ein anderer Umstand noch, dem er vorzubeugen suchte, ist die Bildung von Stickoxydgas. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Kupferoxyd entweder mit fein vertheiltem metallischen Kupfer, oder mit solchem Kupferoxyd mengt, welches schon zu Verbrennungen gedient, und dadurch eine Einmischung von vielem metallischen Kupfer bekommen hat. — Weiter unten werde ich auf mehrere Analysen zurückkommen, die mit diesem Apparat angestellt worden sind.



Kupfer in  
Pflanzen-  
asche.

Bekanntlich hat Meissner schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, daß die Asche der meisten Pflanzen entdeckbare Spuren von Kupfer enthalte. Sarzeau \*), indem er diese Untersuchung weiter verfolgte, hat gezeigt, daß selbst die Menge bestimmbar ist, wenn man sich zur Ausfällung des Kupfers des Cyaneisenkaliums bedient. Man verbrennt 500 Grm. zu Asche, zieht diese mit Salpetersäure aus, fällt die Auflösung mit überschüssig zugesetztem Ammoniak, filtrirt, versetzt mit Cyaneisenkalium und einem sehr geringen Ueberschuß von Säure, wobei Cyaneisenkupfer gefällt wird, aus welchem man alsdann auf mehrfache Weise das Kupfer abscheiden kann. Sarzeau fand, daß eine Flüssigkeit, die einen Milliontheil Kupfer aufgelöst enthält, durch Cyaneisenkalium rosenroth gefärbt wird, wenn sich auch kein eigentlicher Niederschlag bildet. Ein Kilogramm von folgenden Pflanzenstoffen gaben ihm folgende Quantitäten Kupfer:

Graue Chinarinde . . .	5 Milligr.
Krapproth . . . . .	5 -
Martinique-Kaffee . . .	8 -
Café Bourbon . . . . .	8 -
Kaffee-Satz (getrocknet) .	8 -
Waizen . . . . .	4,7 -
Mehl . . . . .	0,7 -
Kartoffelstärke . . . .	0,0 -

Pflanzen-  
säuren.  
Essigsäure.

Despretz \*\*) gibt, als ein von ihm ausgeforschtes Geheimniß, an, daß die krystallisirte Essigsäure aus wasserfreiem Bleizucker und concentrirter Essigsäure bereitet werde. Mit Recht hat man sich zu verwundern, daß eine schon lange in

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 334.

\*\*) A. d. O. XLIII. 223.

den Lehrbüchern vorkommende Sache als etwas vorher Unbekanntes in die Annales de Chimie et de Physique kommen kann.

Als zuverlässiges Entdeckungsmittel für die Verfälschung von Essig mit geringen Mengen einer Mineralsäure, gibt Kühn \*) an, daß man ihn mit einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali versetzen soll, wodurch ein Essig, der eine Mineralsäure enthält, sogleich, oder nach wenigen Augenblicken, getrübt werde.

Liebig \*\*) hat die Aepfelsäure analysirt und Aepfelsäure. die, von Fromherz angegebene Zusammensetzung geprüft (Jahresb. 1828, p. 213.); woraus es sehr wahrscheinlich geworden ist, daß diese unrichtig sei, und worüber also Fromherz's Erklärung zu erwarten steht. Liebig fand dasselbe Resultat wie Prout, nämlich  $C^4 H^2 O^4$ . Die nach richtigen Atomgewichten berechneten Resultate der Analysen sind folgende; Liebig hatte die seinigen nach den Thomson'schen berechnet.

	1. Versuch.	2. Versuch.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,490	41,793	42,105
Wasserstoff	2,883	2,883	1,754
Sauerstoff	55,623	55,324	56,141.

Ohne auf irgend eine Weise die bei dieser Gelegenheit von Liebig mit Prout zu 1 Doppelatom genomme Atomrechnung widerlegen zu wollen, wird doch das berechnete Resultat mit dem gefundenen weit übereinstimmender, wenn man 3 Atome Wasserstoff annimmt, was folgendes Resultat gibt;

Kohlenstoff . . . 42,206

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 371.

\*\*) Poggendorff's Annal. XVIII. 357.

Wasserstoff . . . . 2,583

Sauerstoff . . . . 55,211.

Wenn dieß die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist, so ist ihr Atomgewicht 724,469, enthält sie aber nur 2 Atome Wasserstoff, so ist ihr Atomgewicht 718,229. Damit stimmt aber Liebig's Analyse vom äpfelsauren Silberoxyd sehr nahe überein, dessen Zusammensetzung sich zu 33,026 Aepfelsäure und 66,975 Silberoxyd ergab; entsprechend einem Atomgewicht von 716. Hier ist also offenbar eine Unsicherheit im Wasserstoffgehalt.

Trommsdorff\*) hat bei Untersuchung der, nach Scheele's Methode aus Zucker und Salpetersäure bereiteten Aepfelsäure gefunden, daß sie in ihren Eigenschaften von der eigentlichen, im Pflanzenreich erzeugten Aepfelsäure abweiche. Sie gibt nicht, wie die letztere, krystallisirte Salze mit den Alkalien, oder den Oxyden von Kupfer, Zink, Nickel und Eisen, und gibt zwar mit Bleioxyd ein unlösliches Salz, das sich aber pulverförmig niederschlägt, und nicht, wie das äpfelsaure, in Wasser auflösbar und krystallisirbar ist. Man hat also allen Grund, diese Säure für etwas Anderes als Aepfelsäure zu halten.

#### Weinsäure.

Die Weinsäure, von der kürzlich Prout eine Analyse publicirt hat, mit einem Resultat, welches um ein Atom Wasserstoff weniger von dem Resultate meiner Analyse abwich, ist von drei verschiedenen Personen analysirt worden. Herrmann\*\*) und ich\*\*\*) haben durchaus dasselbe Resultat bekommen, übereinstimmend mit Prout's Analyse,

---

\*) Pharmaceutisches Centralblatt. 1830. p. 305.

\*\*) Poggend. Annalen XVIII. 369.

\*\*\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 53.

wodurch es also entschieden ist, daß diese Säure nicht 5 Atome Wasserstoff enthält, sondern aus  $C^4 H^4 O^5$  besteht. Tünnermann \*) ist der dritte, der sie analysirte, um seine neue Methode zur Analyse organischer Körper zu prüfen, und nach dieser Analyse besteht die Weinsäure aus  $C^4 H^6 O^5$ .

Dabei habe ich die Säure analysirt \*\*), worüber, wie im Jahresb. 1828, p. 215., angeführt ist, Gay-Lussac einige Versuche angestellt hat. Diese Säure wurde zufälligerweise von einem Weinsäure-Fabrikanten zu Thann in den Vogesen entdeckt, und zuerst von John wissenschaftlich untersucht, der sie als eine eigene Säure bestimmte, womit auch Gay-Lussac's Versuche übereinstimmten. Letzterer gab an, daß diese Säure fast dieselbe Sättigungscapazität wie die Weinsäure habe. Da diese Säure, gleich der Weinsäure, aus Weinstein erhalten wird, so wurde sie von Gmelin zur Unterscheidung Traubensäure genannt. Bei der von mir darüber angestellten Analyse ergab es sich, daß sie absolut dieselbe Sättigungscapazität und Zusammensetzung wie die Weinsäure habe, und sich zu dieser verhalte, wie z. B. aufgelöste Phosphorsäure zu der geglühten. Ich habe sie daher Acidum paratartaricum, metamorphische Weinsäure, genannt. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daß sie in krystallisirter Form 2 Atome Wasser enthält, von dem sie beim Verwittern in der Wärme die eine Hälfte verliert, und die andere zurückbehält. Auch darin unterscheidet sie sich von der Weinsäure, daß sie mit Kali und Natron kein, dem Seignettesalz

Trauben-  
säure, meta-  
morphische  
Weinsäure.

\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. II. 195.

\*\*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 65.

analoges, krystallisirendes Doppelsalz, sondern nur einen dicken, zuletzt zu einer Salzmasse gestehenden Syrup gibt. Zufolge dieses Umstandes läßt sich die metamorphische Weinsäure auch leicht erhalten, wenn man Weinstein mit Natron sättigt, das Seignettesalz herauskrystallisiren läßt, und die Mutterlauge mit einem Bleisalz zersetzt, wodurch die Weinsäuren gefällt, und darauf durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd getrennt werden. Die größte Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren bietet das metamorphische Kalksalz dar, welches im Wasser so schwerlöslich ist, daß die Säure in einer Gypsauflösung nach einiger Zeit eine starke Trübung bewirkt. Außerdem sind diese Salze durch ihre Krystallform von einander verschieden, obgleich sie im Allgemeinen eine gleiche Anzahl von Wasseratomen aufnehmen.

#### Chinasäure.

Die Chinasäure, wovon ich die von Henry d. J. und Plisson gemachte Analyse im vorigen Jahresb., p. 186, als offenbar unrichtig anführte, obgleich sie von ihnen als Probe der Vortrefflichkeit ihrer neuen Methode zur Analyse organischer Körper angestellt wurde, ist nun von Liebig\*) analysirt worden, der ihr Resultat bis auf nicht weniger als 10 Procent im Kohlenstoffgehalt fehlerhaft fand. Liebig's Analyse gab:

	Gefunden,	Atome.	Berechnet,
Kohlenstoff	46,23	15	46,15
Wasserstoff	6,09	24	5,97
Sauerstoff	47,68	12	47,88.

Henry's u. Plisson's Versuche gründen sich auf die Analyse des chinasäuren Kalks, in dem sie

---

\*) Poggendorff's Annal. XXI. 24.

einen bedeutenden Gehalt an Krystallwasser übersehen, welcher Fehler jedoch zum Theil dadurch ausgeglichen wurde, daß sie die nach der Verbrennung des Salzes zurückbleibende kohlensäurehaltige Kalkerde für reine Kalkerde nahmen. Liebig fand in diesem Salze 28,2 p. C. Krystallwasser, und in wasserfreiem Zustande bestand es aus 12,39 Kalkerde und 87,61 Säure, deren Sättigungscapacität also 3,99 oder  $\frac{1}{12}$  ihres Sauerstoffgehalts ist. Es ist bemerkenswerth, daß die procentische Zusammensetzung dieser Säure nahe mit der der Essigsäure übereinstimmt.

Pelouze \*) hat angegeben, daß die von Henry d. J. und Garot beschriebene Senfsäure (Jahresb. 1827, p. 241.) nichts anderes als Schwefelcyanwasserstoffsäure sei. Er vermischte das Decoct von Senfsaamen mit Bleizucker, filtrirte das niedergefallene äpfelsaure Blei ab, fällte das Blei durch Schwefelwasserstoff, und destillirte die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei er Schwefelcyanwasserstoffsäure erhielt, die mit Essigsäure große Aehnlichkeit hatte; ein Umstand, der um so weniger Verwunderung erregen wird, da das Destillat die Essigsäure des angewandten Bleizuckers enthalten mußte. Mit Eisensalzen nahm das Destillat eine tief rothe Farbe an. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vermischt, verwandelte es sich in Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure (?). — Nach Pelouze wird die rothe Farbe durch Oxalsäure, Jodsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure zerstört, nicht aber durch andere Säuren, wenn sie nicht in einem außerordentlichen Ueberschuß zugesetzt würden. Bei Sättigung der Säure komme jedoch die

Senfsäure.

---

\*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 214.

Farbe wieder, ausgenommen bei Salpetersäure. Zu-  
folge dieser wenig gründlichen Untersuchung erklärt  
Pelouze die Senfsäure für aus der Wissenschaft  
verwiesen und auf Schwefelcyanwasserstoffsäure re-  
ducirt. Liest man indessen Henry's und Garot's  
Versuche über die von ihnen entdeckte Säure, so  
muß man erklären, daß sich entweder Pelouze  
übereilt, oder jene ihre Angaben erfunden haben.  
Von Pelouze's Angaben ist keine einzige bewei-  
send; denn die Bildung von Schwefelsäure in sei-  
nem Destillat kann vielleicht vom flüchtigen Senföl  
hergerührt haben, von dem Schwefel einen Bestand-  
theil ausmacht. Auf der anderen Seite muß ich  
auch erwähnen, daß ich vergeblich versuchte, aus  
einigen Quart Senföl auch nur eine Spur von Senf-  
säure darzustellen.

**Kahincasäure.** Pelletier, Caventou und Francois \*) ha-  
ben die im vorigen Jahresb., p. 218., erwähnte Pflan-  
zensubstanz aus der Wurzel von *Chiococca race-*  
*mosa*, das sogenannte Cainanin, näher untersucht,  
und haben gefunden, daß es alle Charactere einer  
schwachen Pflanzensäure besitze, weshalb sie es nun  
Kahincasäure, *Acide cahincique*, nennen. Diese  
Säure erhält man am leichtesten auf die Weise rein,  
daß man von der Wurzel ein Alkohol-Extract be-  
reitet, dieses in Wasser löst, filtrirt und unter be-  
ständigem Umrühren Kalkmilch zusetzt, bis die Flüs-  
sigkeit ihre eigenthümliche Bitterkeit verloren hat.  
Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der  
Säure, mit Kalkerde ein unlösliches basisches Salz  
zu bilden. (Besser möchte es wohl sein, sie mittelst  
eines Gemisches von Chlorcalcium und kaustischem  
Ammoniak niederzuschlagen.) Der Niederschlag wird

---

\*) *Annales de Ch. et de Ph.* XLIV. 296.

durch Kochen mit Oxalsäure und Alkohol zersetzt, aus welchem letzteren sich die Säure beim Erkalten und beim Verdunsten in kleinen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Sie ist farblos, ohne Geruch, und schmeckt im ersten Augenblicke nicht, nachher aber sehr unangenehm und bitter. In der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt nicht eher, als bis sie sich verkohlt, gibt dabei ein geringes, glänzendes, krystallinisches Sublimat, welches nicht bitter schmeckt, aber kein Ammoniak. Zur Auflösung bedarf sie 600 Th. Wassers. Alkohol löst sie in weit größerer Menge auf, besonders in der Wärme; Aether eben so schwer wie Wasser. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier. — Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und verkohlt. In Salzsäure löst sie sich ebenfalls auf, allein nach wenigen Augenblicken scheidet sich daraus eine gelatinöse, durchsichtige Masse ab. Diese ist nicht mehr bitter, und weder in dieser gelatinirenden Substanz, noch in der Auflösung findet man unzersetzte Kabincasäure. Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, kocht man sie aber zusammen, so entsteht ein gelber bitterer Stoff, aber keine Oxalsäure. Essigsäure löst sie in der Kälte auf, und dunstet wieder ohne Veränderung davon ab; erhitzt man aber, so wird sie braun, und setzt alsdann die gelatinöse Substanz ab. Dagegen verbindet sich diese Säure mit Basen, und gibt mit Kali, Ammoniak, Baryt- und Kalkerde neutrale, nicht krystallisirende Salze. Die letztere bildet damit, wie schon gesagt, ein unlösliches basisches Salz, welches in kochendem Alkohol löslich ist, und sich daraus beim Erkalten in leichten, weissen, alkalischen Flocken niederschlägt, die man leicht für eine vegetabilische Salzbase halten könnte. Alle kabincasauren Salze schmecken äußerst



bitter, und lassen die Säure fallen, wenn man ihre Auflösung mit einer anderen Säure vermischt. Die eben erwähnten sind alle in Alkohol löslich. — Diese Säure ist von Liebig \*) analysirt worden; er fand in der krystallisirten 9 p. C. Wasser, und in 100 Th. trockner Säure 57,38 Kohlenstoff, 7,48 Wasserstoff und 35,14 Sauerstoff. Hiernach beträgt der Sauerstoff des mit der Säure verbundenen Wassers  $\frac{1}{4}$ , wornach es den Anschein hat, als bestände sie aus  $C^8 H^{14} O^4$ ; eine Bestimmung, die jedoch noch durch die Analyse eines kahincasauren Salzes zu bestätigen ist.

**Rocellsäure.** Heeren \*\*) hat in *Rocella tinctoria* eine neue Säure entdeckt, die er *Rocellsäure* nennt. Man erhält dieselbe auf die Weise, daß man das Moos im getrockneten Zustande mit kaustischem Ammoniak auszieht, die Auflösung mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag gut auswäscht, durch Salzsäure zersetzt, und die Rocellsäure aus dem Ungelösten durch Aether auszieht. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man nun die Rocellsäure schneeweiss, in kleinen glänzenden Schuppen, die unter dem Microscop als 4seitige Tafeln erscheinen. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist in kochendheissem Wasser vollkommen unlöslich, löslich aber in kochendem Alkohol. 1 Th. Säure erfordert 1,81 Th. Alkohol von 0,819; der grösste Theil des Aufgelösten krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, nadelförmigen Krystallen wieder heraus. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Die Säure schmilzt bei ungefähr  $+ 130^\circ$ , ohne Wasser abzugeben.

---

\*) Privatim mitgetheilt; später gedruckt in Poggend. Annalen. XXI. 33.

\*\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 346.

geben, und erstarrt wieder bei  $122^{\circ}$  zu einer weissen, krystallinischen Masse. Sie brennt wie ein Fett und mit Fettgeruch. Ihre Sättigungscapacität ist 5,31. *Rocellsaures Kali* krystallisirt, wie die Säure in feinen Blättchen. Seine Lösung schäumt wie Seifenwasser, hat aber sonst keine Eigenschaften einer Seifenlösung. *Rocellsaures Ammoniak* schäumt ebenfalls stark, und hinterlässt nach dem Abdampfen eine firnissartige Masse. Wird die neutrale Lösung in der Wärme mit der Säure gesättigt, so bildet sich ein saures Salz, woraus sich jedoch die Säure sowohl beim Verdünnen als beim Erkalten wieder abscheidet. *Rocellsaure Kalkerde* ist unlöslich und enthält nach dem Trocknen bei  $+100^{\circ}$  15,9 p. C. Kalkerde.

Diese Säure ist von Liebig \*) analysirt worden, und besteht nach ihm aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	67,940	16	67,05
Wasserstoff	10,756	32	10,95
Sauerstoff	21,304	4	21,94

Nach der Analyse des Kalksalzes berechnet, beträgt ihre Sättigungscapacität  $\frac{1}{4}$  von ihrem Sauerstoffgehalt. Liebig bemerkt, dass, wenn man 17 Atome Kohlenstoff annehme, das berechnete Resultat fast vollkommen mit dem gefundenen übereinstimme, dass er es aber doch für wahrscheinlicher halte, die Säure bestehe aus  $16\text{CH} + 4\text{O}$ .

Die Beobachtung von Penz \*\*), dass das über Baldrianwurzel (*Valeriana off.*) abdestillirte Wasser sauer sei, veranlasste Grote zu einer näheren Untersuchung, woraus hervorging, dass dies von einer

Baldrian-  
säure.

\*) Poggend. Annalen. XXI. 31.

\*\*) Brandes Archiv. XXXIII. 160.

eigenthümlichen Säure herrühre, die mit den fetten flüchtigen Säuren nahe verwandt zu sein scheint. Als 18 Pfund destillirten Wassers, von 36 Pfund Wurzel erhalten, mit Kali gesättigt und zu einem Rückstand von 6 Unzen abgedampft wurden, gab dieser, aus einer Retorte mit Schwefelsäure zur Trockne destillirt, ein Destillat, welches aus ungefähr 1 Unze einer ölartigen, farblosen, wasserklaren Flüssigkeit, und einem etwa  $4\frac{1}{2}$  Unzen betragenden, sauren Wasser bestand. Diese ölartige Flüssigkeit ist die Baldriansäure, und das saure Wasser eine Auflösung davon.

Ihr Geruch ist sehr stark und reizend, verschieden von dem des Valerianaöls; ihr Geschmack höchst sauer und scharf; auf der Zunge bewirkt sie, wie die Buttersäure, einen weissen Fleck, von dem sich die Oberhaut bald ablöst. Bei  $-12^{\circ}$  erstarrt sie zu einer fettartigen Masse. Zur Auflösung braucht sie 16 Th. Wassers; mit Aether und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen vermischen. Von Terpenthinöl wird sie nur unbedeutend aufgelöst. Mit den Basen bildet sie eigene Salze; die mit den Alkalien und Erden haben einen eigenen, süßlichen Geschmack, und aus ihrer concentrirten Auflösung wird sie durch concentrirte Säuren in ölartigen Tropfen ausgeschieden. Ausser den stärkeren Mineralsäuren wird sie auch von Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure abgeschieden, aber nicht von Benzoessäure. *Baldriansaures Kali* und *Natron* sind beide stark zerfließlich. Stark eingekocht, gesteht ihre Auflösung beim Erkalten zu einer kleisterartigen Masse. Das *Barytsalz* trocknet zu einer Salzkruste ohne deutliche Krystallisation ein; erhält sich in trockner Luft. Das *Kalk-* und *Talkerde-Salz* krystallisiren beide nadelförmig und sind

nicht zerfließlich. Das *Zinksalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Nadeln, beim Abdampfen in Blättchen. Das *Bleisalz* schiefst beim freiwilligen Verdunsten in blättrigen Krystallen an; bis zur Syrupsdicke abgedampft, wird es nach dem Erkalten zähe wie Terpenthin, und läßt sich in Fäden ziehen. Das *Quecksilberoxydsalz* ist schwerlöslich und setzt sich aus einer kochendheiß gesättigten Auflösung in kleinen, dem Knallquecksilber ähnlichen Krystallen ab. *Quecksilberoxyd* wird von der Baldriansäure leichter aufgelöst, und wird die Flüssigkeit mit dem Oxyd gekocht und warm filtrirt, so setzt sie ein hellgelbes, pulverförmiges, vermuthlich basisches Salz ab.

Diese Säure ist auch in dem flüchtigen Oel der *Valeriana* enthalten.

Henry d. J. und Plisson \*) haben die Aspartinsäure analysirt, eine Säure, die sich durch Einwirkung sowohl von Säuren als Salzbasen auf Asparagin bildet, und sie zusammengesetzt gefunden aus 37,725 Kohlenstoff, 5,370 Wasserstoff, 12,041 Stickstoff und 44,864 Sauerstoff. Sie bemerken, daß diese Zahlen mit keinem wahrscheinlichen Volumverhältniß übereinstimmen; allein sie haben weder das Atomgewicht der Säure durch ihre Sättigungscapacität bestimmt, noch einen Wassergehalt in der Säure gesucht, so daß also aller Grund zu einer Berechnung fehlt, und alle Controlle zur Approximation des Versuches zum richtigen Resultate unmöglich wird; wahrscheinlich fällt die Zusammensetzung bei einer neuen analytischen Untersuchung anders aus.

Aspartin-  
säure.

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 724.

*Vegetabilische Salzbasen.*

Ihre Analyse.

Liebig \*) hat Analysen von mehreren vegetabilischen Salzbasen angestellt, wodurch wir in den Ansichten über ihre Zusammensetzung eine größere Klarheit erlangt haben, als durch die früheren Analysen von Dumas und Pelletier (Jahresb. 1825, p. 171.). Diese letzteren Chemiker hatten bei ihren Versuchen versäumt, das durch die Sättigung der Base mit einer Säure bestimmte Atomgewicht mit dem zu vergleichen, welches aus der unmittelbaren Analyse folgt, woraus auch der Uebelstand hervorging, daß sie ungleich ausfielen. Allein als sie die mit Schwefelsäure gebildeten Salze analysirten, fanden sie doch das Verhältniß, daß entweder der Sauerstoff in der Base und der Säure gleich, oder in der ersteren ein Vielfaches vom Sauerstoff in der letzteren war, und sie ließen sich nothdürftigerweise so zusammenpaaren, daß sich ein Atom Säure mit entweder einem oder  $1\frac{1}{2}$  Atom Basis vereinigte, wobei sich dennoch niemals eine unveränderliche Relation weder zwischen dem Stickstoff noch dem Sauerstoff der Base zu der von der Basis gesättigten Quantität Säure ergab. In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich diese Verhältnisse dargestellt und verweise darauf hin. — Liebig's Analysen dagegen haben diese Schwierigkeiten beseitigt; die Sättigungscapacität der Basen bestimmte er auf die Weise, daß er die wasserfreie Base in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas so lange gelinde erhitzte, als sie noch an Gewicht zunahm; hierbei entwickelte sich kein Wasser. Durch Vergleichung des hieraus abgeleiteten Atomgewichts mit dem aus der Analyse des schwefelsauren Salzes fol-

---

\*) Privatim mitgetheilt; nachher in Poggend. Ann. XXI 13. aufgenommen.

genden, ergab es sich dann, daß in letzterem einige Atome Wasser, als wesentliche Bestandtheile, enthalten sein mußten, da sie sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden ließen; und deren wirkliches Vorhandensein er dadurch bewies, daß er das Salz mit Kupferoxyd verbrannte und die Menge des erhaltenen Wassers mit der Kohlensäure, so wie sie zuerst vom Salze, und nachher bei der Analyse der Basis für sich erhalten wurde, verglich, und dadurch entdeckte, daß in den Salzen 2 Atome Wasser auf jedes Atom Schwefelsäure enthalten waren.. Daraus wird ferner ersichtlich, daß auch die aus Pelletier's und Dumas's Untersuchungen sich ergebende Uebereinstimmung mit gewöhnlicheren Atomverhältnissen, daß 3 Atome Basis mit 2 At. Schwefelsäure das neutrale Salz ausmachten, trügend war. Dagegen ergibt es sich aus Liebig's Resultaten, daß die für neutral angesehenen Salze unbedingt aus einem Atom Säure und einem Atom Basis bestehen; und in den 5 von ihm vollständig analysirten Basen fand es sich stets, daß jedes Atom Basis 2 Atome (d. h. ein Doppelatom) Stickstoff enthielt, woraus folgt, daß in diesen Salzen das Verhältniß zwischen der Quantität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Basis ganz dasselbe wie in den Ammoniaksalzen ist. Hierdurch entsteht von Neuem die Frage, die durch die Analysen der französischen Chemiker widerlegt zu sein schien, ob nicht diese Basen Ammoniak enthalten, auf analoge Weise, wie die Leimzuckersäure oder Weinschwefelsäure Salpetersäure oder Schwefelsäure enthalten. Die positive Beantwortung dieser Frage ist im Augenblick nicht möglich. Liebig ist geneigt, sie mit Nein zu beantworten, aus dem Grunde, weil, wenn in diesen Basen Ammoniak enthalten wäre, dasselbe sich wohl

unbedingt unter den Producten ihrer Zersetzung durch Salpetersäure finden müßte; Liebig fand aber kein Ammoniak in den durch Einwirkung der Salpetersäure auf Strychnin und Brucin erhaltenen Zersetzungs-Producten, wiewohl diese Basen dabei vollständig zerstört wurden. Auf der anderen Seite zeigen seine Versuche, daß sich die Haloidsalze dieser Basen in einem solchen Verhältniß bilden, daß die mit der Base verbundene Wasserstoffsäure gerade die Quantität Wasserstoff enthält, die zur Bildung von Ammonium, d. h.  $\text{NH}^4$ , erforderlich ist, im Fall der Stickstoff der Base darin als Ammoniak enthalten wäre; und es ist bemerkenswerth, daß die von ihm in den schwefelsauren Salzen nachgewiesenen 2 At. Wasser ganz mit dem von Mitscherlich entdeckten Verhältniß übereinstimmen, daß in den krystallisirten Sauerstoffsalzen des Ammoniaks 2 Atome Wasser enthalten sind, wodurch sie mit den wasserfreien Kalisalzen isomorph werden. Diese Annäherungen beweisen zwar eigentlich nichts, allein sie dürfen doch auch nicht aus dem Gesicht gelassen werden, da sie vielleicht künftig, im Zusammenhange mit anderen Umständen, zur Entscheidung der Frage führen können.

# Tabellarische Aufstellung der Resultate von Liebig's Analysen verschiedener vegetabilischer Salzbasen.

	Morphin.	Narcotin.	Strychnin.	Brucin.	Chinin.	Cinchonin.
Resultat des directen Versuchs.	<div> { Kohlenstoff . . . 72,340  Wasserstoff . . . 6,366  Stickstoff . . . 4,995  Sauerstoff . . . 16,299 } </div>	<div> 65,00  5,50  2,51  26,99 </div>	<div> 76,43  6,70  5,81  11,06 </div>	<div> 70,88  6,66  5,07  17,39 </div>	<div> 75,76  7,52  8,11  8,61 </div>	<div> 77,81  7,37  8,87  5,93 </div>
Anzahl von einfachen Atomen.	<div> { Kohlenstoff . . . 34  Wasserstoff . . . 36  Stickstoff . . . 2  Sauerstoff . . . 6 } </div>	<div> nicht untersucht. </div>	<div> 30  32  2  3 </div>	<div> 32  36  2  6 </div>	<div> 20  24  2  2 </div>	<div> 20  22  2  1 </div>
Darnach berechnetes Resultat.	<div> { Kohlenstoff . . . 72,20  Wasserstoff . . . 6,21  Stickstoff . . . 4,92  Sauerstoff . . . 16,66 } </div>		<div> 77,16  6,72  5,95  10,11 </div>	<div> 70,96  6,50  5,14  17,40 </div>	<div> 74,39  7,25  8,62  9,74 </div>	<div> 78,67  7,06  9,11  5,16 </div>
Ein Atom wiegt . . . . .	3600,33		2969,82	3447,67	2055,54	1942,05



Vergleicht man in dieser Tabelle die Analysen vom Chinin und Cinchonin mit einander, so ist man von der grossen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ihres Radicals überrascht, indem das Cinchonin nur 2 Atome Wasserstoff weniger hält als das Chinin, und in dem berechneten Resultat sich ungefähr 0,86 p. C. Kohlenstoff zuviel und  $\frac{1}{3}$  p. C. Wasserstoff zu wenig gegen die durch die Analyse gefundene Menge findet. Nimmt man an, diese Basen haben dasselbe Radical, aber in dem Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, so wird die Anzahl der Wasserstoffatome im ersteren wie im letzteren 24, und das berechnete Resultat für das Cinchonin nähert sich alsdann noch mehr dem gefundenen, nämlich 78,175 Kohlenstoff, 7,658 Wasserstoff, 9,053 Stickstoff und 5,114 Sauerstoff. — Die grosse Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften und Verhältnissen dieser Basen scheint diese Vermuthung zu rechtfertigen. Jedoch möchte zu erinnern sein, daß die Analogie mit höheren Oxyden desselben Radicals in der unorganischen Natur hier in so fern mangelt, als die Säure - Atome in Salzen unorganischer Basen sich mit den Sauerstoffatomen in der Base multipliciren. Hier dagegen bleibt das Verhältniß der Säure zum Radical, d. h. zum Stickstoff darin, unverändert, was wohl auch auf einen Ammoniakgehalt in der Base deuten könnte. Wollte man dagegen von der Formel für das Chinin 2 Atome Wasserstoff wegnehmen, so würde man erhalten: Kohlenstoff 74,8, Wasserstoff 6,7, Stickstoff 8,7 und Sauerstoff 9,8, was für den Wasserstoff die unwahrscheinliche Abweichung von 0,8 eines Procents von der gefundenen Quantität ausmachen würde. Bemerkenswerth ist es auch, daß Strychnin und Brucin, die in dem

Genus *Strychnos* zusammen vorkommen, sich dem Verhältniß nähern; daß darin ein und dasselbe Radical mit Sauerstoff verbunden wäre, welcher letztere im Brucin doppelt so viel betrüge als im Strychnin; jedoch werden die Resultate einer Berechnung, welche für die Zusammensetzung des Strychnins das Radical des Brucins zu Grunde legt, von dem gefundenen Resultat mehr abweichend, als für Beobachtungsfehler anzunehmen wäre.

La société de Pharmacie zu Paris hatte für das Jahr 1829 — 1830 eine Preisfrage folgenden Inhalts ausgesetzt: „eine Reihe von Characteren zu bestimmen, durch welche die vegetabilischen Salzbasen sowohl von einander, als von anderen organischen Körpern erkenntlich und mit einer solchen Zuverlässigkeit unterschieden werden können, daß sie in gerichtlich-medizinischen Fällen anwendbar seien.“

Preisfrage  
über eine  
Entdeckungs-  
u. Trennungs-  
Methode der-  
selben.

Es hatten sich zwei um den Preis beworben, Donné und Merck \*). Die Schriften wurden von Serullas, Bussy, Guibourt, Henry d. J. und Lecanu beurtheilt, welcher letztere den Bericht darüber machte. Donné gründete seine Probe auf zwei Punkte; erstlich, einen Tropfen von der Auflösung der zu untersuchenden Basis zu nehmen, ihn auf einer Glasscheibe verdunsten zu lassen, und alsdann die zurückgebliebene Substanz unter dem zusammengesetzten Microscop zu betrachten, deren verschiedene Krystallisation und Art in fester Form zurückzubleiben, hinreichende Anleitung zur Erkennung der Basis geben solle; und zweitens, sie mit Jodgas und Bromgas in Berührung kommen zu lassen, und aus der ungleichen Beschaffenheit der entstandenen Farbe die Natur der Basis, mit der man

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 372.

es zu thun hat, zu beurtheilen, wie schon früher *Donné* angegeben hatte (Jahresb. 1830, p. 214.). Die mit der Prüfung beauftragte Commission, obgleich sie der in *Donné's* Arbeiten enthaltenen zahlreichen Thatsachen vorthellhaft erwähnt, fand doch, bei Wiederholung der hauptsächlichsten derselben, so abweichende Resultate, daß sie *Donné's* Unterscheidungsmethode nicht für annehmbar erklären konnte.

*Merck* war weit gründlicher zu Werke gegangen, wiewohl auch seine Bemühungen, nach dem Urtheile der Commission, nicht die volle Zuverlässigkeit in den Vorschriften erlangt haben, die für eine juristische Gewissheit nothwendig erforderlich und für eine Belohnung Bedingung waren. Inzwischen hat er die schärfsten Unterscheidungszeichen der am meisten vorkommenden vegetabilischen Salzbasen gesammelt und zusammengestellt, und hat gezeigt, wie sie, mittelst verschiedener Auflösungsmittel, getrennt werden können; indem er dabei zugleich manches früher Unbekannte entdeckte, wie z. B. daß *Strychnin* in wasserfreiem Alkohol unlöslich, und dadurch von *Brucin*, welches sich darin auflöst, mit Genauigkeit trennbar ist. Um aus einem Magen-Inhalt diese Basen zu sammeln, versetzt er ihn mit concentrirter Essigsäure, verdunstet im Wasserbad zur Trockne, und löst das essigsaurè Salz, mittelst Alkohols, auf, worauf er zur Syrupsdicke verdunstet. Indem er nun diese Masse mit etwas Ammoniak behandelt, wird die Basis abgeschieden, aber verunreinigt durch organische Materien. Sie wird wieder in Essigsäure aufgelöst und kann mit Blutlaugenkohle gereinigt werden, worauf alsdann die Reactionen mit gröfserer Sicherheit gemacht werden können. Endlich hat *Merck* auch darüber Vor-

schriften gegeben, wie in einem Gemenge von mehreren vegetabilischen Basen die einzelnen zu unterscheiden sind. — Meiner Meinung nach hat die Commission den Werth dieser Abhandlung dadurch herabgesetzt, daß sie ihr dieselbe Aufmunterungs-Medaille, wie Donné's Arbeit, zuerkannt hat, und ich halte Merck's Arbeit für ein kostbares Hilfsmittel für denjenigen, der in die Nothwendigkeit kommt, in gerichtlich-medicinischer Hinsicht über diesen Gegenstand Untersuchungen anzustellen \*).

Serullas \*\*) hat gezeigt, daß Jodsäure ein sehr gutes Reagens auf vegetabilische Salzbasen ist. Sie bildet damit neutrale Salze, die in Wasser ziemlich löslich und daraus krystallisirt zu erhalten sind; die aber, wenn Jodsäure im Ueberschuß hinzukommt, ein saures Salz fallen lassen, selbst wenn das Gewicht der Flüssigkeit das mehrere 1000fache der Base beträgt. Diefs ist besonders mit den Chinabasen der Fall. Der Niederschlag einiger anderer zeigt sich nicht in ganz so verdünnten Auflösungen. Dieser Niederschlag kann auch in sauren Auflösungen, in Alkohol etc. bewirkt werden, denn die Affinität der Jodsäure, saure Salze zu bilden, übertrifft selbst die Affinität dieser Basen zur Schwefelsäure. Als Reagens kann man sich daher einer Auflösung von Chlorjod mit Chlor im Maximum bedienen. Diese Niederschläge detoniren beim Erhitzen mit Explosion, und selbst ist dies der Fall gewesen, als man versuchte, sie mit einem harten Gegenstand

Scharfe  
Reaction auf  
veget. Salz-  
basen,

---

\*) Diese Abhandlung soll, ihrem ganzen Umfang nach, im Bd. XX. von Trommsdörff's neuem Journal der Pharmacie enthalten sein, welches Journal die Akademie der Wissenschaften nicht besitzt.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 68.

von dem Glase, worauf sie saßen, abzulösen. Mit den neutralen jodsauren Salzen dagegen ist dies nicht der Fall; diese zersetzen sich beim Erhitzen mit Geräusch und Hinterlassung von Kohle. Die sauren hinterlassen keinen Rückstand und detoniren beim Erhitzen auf Papier bei einer kaum bis zu  $+120^{\circ}$  gehenden Temperatur.

**Strychnin.** Behandelt man, nach Henry d. J. \*), gepulverte Krähenaugen mit Alkohol und Schwefelsäure (auf  $2\frac{1}{2}$  Pfund 40 bis 50 Grammen — oder Gran? in der Abhandlung steht bloß Gr. — und 2 bis  $2\frac{3}{4}$  Quart Alkohol von 0,86) im Wasserbad, so kann man aus der erhaltenen Lösung, nachdem man diese Behandlung mit frischen Mengen wiederholt hat, den größten Theil des Farbstoffs durch pulverförmigen ungelöschten Kalk niederschlagen, indem man diesen in solcher Menge zusetzt, daß die Säure gesättigt wird, und ein Ueberschuß zur Aufnahme des Farbstoffs vorhanden ist; ohne daß man hierbei zugleich die Basen niederschlägt, die nun auf die gewöhnliche Weise leichter rein zu erhalten sind.

Der von Merck beobachteten Unlöslichkeit des Strychnins in wasserfreiem Alkohol, und der dadurch möglichen Scheidung von anderen Basen, habe ich schon-Erwähnung gethan. Die mit der Untersuchung seiner Arbeit beauftragte Commission gibt an, daß die Strychninsalze in der Kälte von Jodkalium gefällt werden, und daß das jodwasserstoffsäure Strychnin in kochendem Wasser etwas auflöslich, und daraus in nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist.

Nach Serullas \*\*) gibt reines Strychnin, mit einer Auflösung von Jodsäure gelinde erhitzt, eine

---

\*) Journal de Pharm. XVI. 752.

\*\*) Journal de Chimie medic. VI. 513.

weinrothe Auflösung, welche beim freiwilligen Verdunsten lange Nadeln absetzt, die rosenfarben aussehen, aber beim Waschen mit Wasser farblos werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich und wird beim Kochen zersetzt. In Auflösung färbt sich das chlorsaure Strychnin ebenfalls roth, und krystallisirt in feinen, kurzen, zu Rosetten gruppirten Nadeln.

Hünefeld \*) hat eine Methode angegeben, Strychnin und Morphin von einander zu unterscheiden, darin bestehend, daß man die mit etwas Salpetersäure versetzte Salzbase sehr gelinde erhitzt, so daß die rothe Farbe in die gelbe übergeht, und nun, so wie die Flüssigkeit eine tiefe Malagafarbe annimmt, allmählig in kleinen Antheilen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zutropft, wodurch bei Strychnin die rothe Farbe wieder zum Vorschein kommt, bei Morphin aber nicht. Zuweilen wird sie violett, bis blau. Diese Erscheinung findet nicht eher statt, als bis das Strychnin anfängt, von der Säure zersetzt zu werden. Als Factum ist dies interessant, aber als Unterscheidungszeichen von Morphin betrachtet, so ist das Verhalten des letzteren zu Jodsäure und Stärke, oder zu Eisenoxydsalzen leichter auszumitteln.

Serullas \*\*) hat das jodsaure und chlorsaure Brucin beschrieben. Ersteres färbt sich roth und krystallisirt nicht. Bekommt man Krystalle, so rühren sie von etwas jodsaurer Kalkerde her, von kleinen Mengen dieser Erde im Brucin. Das chlorsaure Brucin färbt sich ebenfalls roth, krystallisirt aber leicht in rhomboëdrischen Krystallen, die roth

Brucin.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 435.

\*\*) Journ. de Ch. med. VI. 514. 518.

aussehen, sich aber mit Wasser farblos waschen lassen. Es ist viel schwerlöslicher, als das Strychninsalz.

**Morphin.**

Liebig \*) hat gefunden, daß das Morphin Krystallwasser enthält, welches beim Erhitzen entweicht, indem die vorher klaren Krystalle undurchsichtig, weiß werden. Es beträgt  $6\frac{1}{3}$  p. C. vom Gewicht der Krystalle, was auf 1 Atom Morphin 2 At. Wasser ausmacht.

Das schwefelsaure Morphin enthält, nach seinen Versuchen, 6 Atome Wasser, wovon 4, die 9,63 p. C. vom Gewicht des Salzes ausmachen, beim Erhitzen bis zu  $+100^{\circ} - 120^{\circ}$  entweichen, aber wieder sehr schnell vom Salz aus der Luft aufgenommen werden. Die andern beiden Atome betragen 4,66 p. C., und lassen sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden. In 100 Th. besteht das Salz aus 14,29 Wasser und 85,71 wasserfreiem Salz, worin 10,33 Schwefelsäure und 75,38 Th. Morphin enthalten sind.

Serullas \*\*) hat gezeigt, daß Jodsäure und Morphin sich gegenseitig zersetzen, indem Jod frei wird, und die Flüssigkeit sich davon färbt und den Geruch darnach annimmt. Diese Reaction ist so empfindlich, daß sie bemerkbar wird, wenn 1 Gran Morphin in 7000 Gran Wasser aufgelöst oder damit gemengt ist. Sie findet auch eben so gut mit dem essigsauren Morphin statt. Um die Reaction zu machen, reibt man die Probe mit ein wenig Stärkekleister zusammen, und setzt dann Jodsäure hinzu, wodurch die Masse blau wird. Man kann sich dieser Probe auch beim Opium bedienen, indem ein

\*) Poggend. Annalen. XXI. 16.

\*\*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 211.

Tropfen Opiumtinctur, mit Stärkekleister versetzt, bei Zumischung von Jodsäure blau wird. Keine der anderen bis jetzt versuchten vegetabilischen Salzbasen besitzt diese Eigenschaft. Das Morphin wird dabei zersetzt, ohne daß sich ein Gas entwickelt, und ohne andere sichtbare Veränderung, als daß Jod frei wird. Läßt man die braune Flüssigkeit an der Luft stehen, so geht das Jod weg und es bleibt eine gelbe Flüssigkeit, worin ein gelber Niederschlag, dessen Menge bei fernerer freiwilliger Verdunstung zunimmt, und der ein krystallinisches Pulver bildet. Beim Erhitzen bis zu  $+125^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  brennt dieser gelbe Körper mit einer gelinden Explosion ab. Von Wasser wird er rosafarben. Schweflige Säure scheidet daraus Jod ab, Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf. — Es wäre wohl möglich, daß dieser Körper von analoger Beschaffenheit wie Welter's Bitter (Kohlenstickstoffsäure) wäre, und daß Jodsäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben darin dieselbe Rolle wie die Salpetersäure in der Kohlenstickstoffsäure spielte.

Dagegen läßt sich, nach Serullas \*), das Morphin mit Chlorsäure vereinigen, und bildet damit ein in regelmäßigen Prismen krystallisirtes Salz. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, nicht roth. Bei gelinder Hitze wird es rasch zersetzt, unter Aufblähung und Verkohlung.

Mit Jodkalium geben die Morphinsalze einen schwerlöslichen Niederschlag \*\*).

Nach Blondeau \*\*\*) soll Opium, wenn man es vor der Ausziehung des Morphins in Gährung

\*) Journal de Chimie med. VI. 517.

\*\*) Journal de Pharm. XVI. 385.

\*\*\*) Journal de Chimie med. VI. 97.



versetzt, mehr und reineres Morphin liefern, als nach der gewöhnlichen Methode, und sich die Ausbeute nach diesem Verfahren zu der des letzteren ungefähr wie 8:5 verhalten. Ein Kilogramm Opium wird mit 2 Kilogr. Wasser, 100 Grammen Honig und 60 Gr. Hefe angerührt, und eine Woche lang in einer Temperatur von  $+20^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat die Masse ausgegohren, man filtrirt, wäscht den Rückstand etwas aus und presst ihn, und fällt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet, und darauf mit Wasser ausgezogen, welches mit ein wenig Salzsäure sauer gemacht ist. Wenn dieses, ohne daß alle Säure gesättigt ist, nichts mehr auflöst, verdunstet man es, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Sie besteht aus salzsaurem Morphin, welches man auspresst und mit ein wenig kaltem Wasser abwäscht, worauf man es wieder in Wasser auflöst und mit Blutlaugenkohle kocht, wodurch es farblos erhalten wird. Aus diesem Salz wird alsdann das Morphin durch Ammoniak gefällt. Robiquet und Guibourt \*) haben diese Angabe durch Versuche bestätigt gefunden.

Chinin und  
Cinchonin.

Vor einiger Zeit suchte Sertürner darzuthun, daß in der Chinarinde noch eine Salzbase enthalten sei, die eine stärker fiebertreibende Kraft habe, als die vorher bekannten, und die er Chinoidin nannte. Sie sollte, an Schwefelsäure gebunden, in der Mutterlauge enthalten sein, woraus die gewöhnlichen Chinasalze angeschossen sind, und die nicht weiter zum Krystallisiren zu bringen ist. Diese Angabe hat mehrere Versuche veranlaßt, aus deren

Schluß-

---

\*) Journal de Pharm. XVI. 84.

Ergebnis hervorging, daß diese Mutterlauge sehr viel von den Chinabasen enthalte, aber in dem Zustande, der ihrer Krystallisation hinderlich ist. Henry d. J. und Delondres \*) haben darüber eine Menge von Versuchen angestellt, aus denen hervorgeht, daß die schwefelsauren Basen darin, aus einer Pflanzenmaterie von harzartiger Natur verbunden, enthalten seien, welche den Verbindungen der Basen mit Säuren folge, und mit ihnen auch getrennt werde. Sie fanden jedoch, daß eine Portion dieser Materie abscheidbar und für sich zu erhalten sei, wenn die damit verbundene Base in Schwefelsäure aufgelöst, und mit überschüssigem kaustischen Kali gefällt werde, welches sich alsdann einer Portion der harzigen Materie bemächtige, und woraus man, durch Sättigung des Kali's mit einer Säure, beim Abdampfen in Gestalt einer dunklen, bituminösen, in Alkohol löslichen Masse absetzte, die, zu reinem Chinasalz gemischt, sein Krystallisations-Vermögen bedeutend vermindert. — Um die Basen davon in reinem Zustande abzuscheiden, gaben drei Methoden: 1) Ausfällung mit neutralem oxalsauren Ammoniak; 2) Ausfällung mit Jodwasser, wodurch schwerlösliches jodwasserstoffsäures Cinchonin und Cinchonin entsteht; und 3) Fällung mit Apfelfusion und Zersetzung des Niederschlags mit Bleizucker. Eine von Vaillant d. Ä. angegebene Methode glückte ebenfalls gut: Man schmilzt eine harzhaltige Base mit  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts Terpen zusammen, und zieht alsdann die Base mit verdünnter Salzsäure aus, worauf man die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt. Um sie aber recht

\*) Journal de Pharm. XVI. 144.; daraus im Jahrb. d. Ch. Ph. 1830. III. 242.

rein zu bekommen, muß man sie wieder niederschlagen, und noch einmal mit Terpenthin schmelzen. Thonerdehydrat, Zinnóxyd, Bleioxyd und Bleiesig wurden vergebens versucht. Guiburt \*) fand, daß, wenn man 1 Th. Mutterlauge von 1,14 spec. Gew. mit 1 bis 1½ einer Kochsalz-Lösung von ebenfalls 1,14 spec. Gew. vermischt, und 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren kocht, ein Coagulum entsteht, von welchem sich eine farblose Auflösung abgießen läßt. Das Coagulum wird noch einige Mal mit frischer Salzlösung gekocht, und aus diesen Flüssigkeiten schlägt dann Ammoniak die Salzbasen farblos nieder. Das Coagulum ist in Wasser löslich. Es wird aufgelöst und in kleinen Antheilen mit der filtrirten salzhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit vermischt, bis die freie Säure in der harzartigen Masse neutralisirt ist, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, von dem eine klare, fast farblose Flüssigkeit abfiltrirt, welche man mit dem übrigen Salzwasser, und, wenn es nöthig ist, mit noch zugesetztem Ammoniak niederschlägt. Die gefällte Chinabase enthält gewöhnlich sehr viel aus der zur Reinigung angewandten Knochenkohle herrührenden phosphorsauren Kalk, von dem sie durch Auflösen in Alkohol zu reinigen ist. In dem Rückstand dieser Mutterlauge ist nur Cinchonin und kein Chinin. Der bei der zweiten Operation erhaltene braune Niederschlag wird zwar nicht mehr vollständig von Wasser aufgelöst, kann aber noch einmal mit Gewinn auf gleiche Weise mit dem ammoniakhaltigen Wasser behandelt werden.

Durch Sättigung von trockenem Cinchonin und

---

\*) Journal de Ch. med. VI. 353.

Chinin mit trockenem Salzsäuregas fand Liebig \*), daß die von diesen Basen mit Schwefelsäure gebildeten Salze, die wir seither saure nannten, in ihrem Sättigungsverhältniß dem chlorwasserstoffsäuren Salz entsprechen, und also die neutralen schwefelsauren Salze dieser Basen sind, während dagegen die früher sogenannten neutralen auf 1 At. Säure 2 Atome Basis enthalten, und also basische sind. — Er fand, daß das in diesem Sinne basische schwefelsaure Chininsalz, bei  $+100^{\circ}$  fatiscirt, aus 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 4,17 Wasser besteht, welches letztere ohne Zerstörung des Salzes nicht zu entfernen ist.

Winckler \*\*) hat das phosphorsaure Chinin als ein sehr schwerlösliches Salz beschrieben; man erhalte es durch Fällung von phosphorsaurem Ammoniak mit salzsaurem oder mit in der eben erwähnten Bedeutung neutralem schwefelsauren Chinin. — Dieses Salz wurde sonst für in Wasser ziemlich leicht löslich gehalten. Nach Winckler ist es ein blendend weißes, krystallinisches Pulver, welches 480 Th. kalten und 140 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedarf. Aus dieser Auflösung krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln, und beim freiwilligen Verdunsten in rechtwinkligen Prismen. Es ist in Essigsäure, in allen stärkeren Säuren und in einigen Salzlösungen löslich. Er fand es aus 87 Chinin und 13 Phosphorsäure, ohne Wasser, zusammengesetzt.

Nach Serullas \*\*\*) vereinigt sich sowohl Jodsäure als Chlorsäure mit Chinin, und Cinchonin, und

\*) Poggend. Annalen, XXI. 26.

\*\*) Buchner's Repert. XXXIV. 280., XXXV. 298.

\*\*\*) Journal de Ch. med. VI. 513.

beide bilden mit ihnen in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die sich bei gelindem Erhitzen leicht zersetzen und Kohle hinterlassen.

Winckler \*) hat das im vorigen Jahresb., p. 192., von Caillot angegebene Verhalten, daß sich das Quecksilberchlorid mit Salzen von vegetabilischen Salzbasen zu Doppelsalzen verbinde, durch einige Versuche bestätigt gefunden. Er fällte salzsaures Chinin mit Quecksilberchlorid und analysirte den Niederschlag, wobei er 70,5 salzsaures Chinin und 29,5 Quecksilberchlorid bekam. Der Chlorgehalt ist in beiden gleich. 'Caillot fand ein anderes Verhältniß = 60,43 : 39,57.' Winckler fand, daß, wenn nach Ausfällung dieses Salzes die Flüssigkeit mit Jodkalium vermischt wurde, ein neuer Niederschlag entstand, den er als eine Verbindung von Quecksilberjodid mit salzsaurem Chinin betrachtet. Die Existenz dieser Verbindungen, meint Winckler, spreche ganz besonders zu Gunsten der von Bonsdorff'schen Ansicht, nach welcher das Quecksilberchlorid eine Säure, und das salzsaure Chinin eine Basis (?) ist, weshalb er die Verbindung chlorquecksilbersaures salzsaures Chinin nennt. — Die Arten zu sehen sind sehr verschieden. Mir scheint diese basische Natur des Chinins, nachdem seine alkalischen Eigenschaften durch Salzsäure neutralisirt sind, ein schwieriges Problem zu sein.

Veratrin.

Serullas \*\*) hat gezeigt, daß jodsaures und chlorsaures Veratrin nicht krystallisiren, sondern zu bernsteingelben, gummiartigen Massen eintrocknen.

Corydalin.

Peschier \*\*\*) hat das Corydalin einer Prü-

---

\*) Buchner's Repert. XXXV. 57.

\*\*) Journal de Ch. med. VI. 514. 519.

\*\*\*) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 404.

fung unterworfen und Wackenröder's Resultate bestätigt gefunden. Letzterem gelang es nicht, von dieser Base ein salpetersaures Salz darzustellen, da sie von der Säure zersetzt wird; Peschier indessen erhielt es sehr leicht durch Fällung von vollkommen neutralem schwefelsauren Corydalin mit salpetersaurem Baryt; es bildete prismatische Krystalle, und wurde, wie es häufig mit den Salzen dieser Basis geschieht, nach zu starkem Abdampfen harzartig.

Auch aus *Fumaria officinalis* will Peschier eine eigene Basis ausgezogen haben, die in Wasser und in Alkohol löslich und in Aether nicht löslich sei, und von Galläpfelinfusion nicht gefällt werde. Diese Angabe scheint noch einer Bestätigung zu bedürfen.

Auch will Peschier in *Fumaria officinalis* eine eigene Säure gefunden haben. Da diese Pflanze sehr allgemein und dazu noch ein gewöhnliches Arzneimittel ist, so dürfen wir wohl hoffen, daß Peschier diese bis jetzt nur halb gemachten Entdeckungen vollende.

Fauré \*) hat im Buxbaum eine neue Salzbase entdeckt, die er Buxin nennt. Sie ist in allen Theilen der Pflanze enthalten, am meisten aber in der Rinde, die davon 4 Gran auf die Unze gab. Um sie ausziehen, löst man das Alkohol-Extract von der Rinde in Wasser auf, kocht mit Talkerde, wäscht aus, trocknet und löst in kochendem Alkohol, welcher nach dem Verdunsten eine durchsichtige, rothbraune Masse hinterläßt, die ihre Farbe hartnäckig beibehält, aber doch durch Behandlung

Buxin.

---

\*) Journal de Pharm. XVI: 428. Daraus im Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 458.

mit Blutlaugenkohle farblos zu erhalten ist. Diese ist das Buxin. Es krystallisirt nicht, schmeckt bitter, aber nicht scharf, bläut ein geröthetes Lackmuspapier, ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem löslich, sehr löslich in Alkohol und wenig in Aether. Von Alkali wird es nicht aufgelöst; von Salpetersäure wird es zersetzt. Seine Salze schmecken bitterer, als das Buxin selbst; von Alkalien wird es daraus als eine gelatinöse Masse niedergeschlagen. Das schwefelsaure Salz bildet warzenförmige Krystalle.

#### Stärke.

Bourlet \*), einem Stärkefabrikant zu Paris, ist es gelungen, aus in Frankreich gewachsenen Eicheln eine Stärke zu gewinnen, die ohne alle Bitterkeit ist; auch sind die davon bereiteten Gerichte vollkommen so schmackhaft, wie die von Kartoffelstärke, riechen aber etwas nach Eicheln. Ueber die Zuträglichkeit dieses Nahrungsmittels hat das Ministerium das Urtheil der Academie de medicine verlangt, die antwortete, daß es ohne allen Nachtheil anwendbar sei. — Der Gebrauch dieses Nahrungsmittels sollte noch weniger bei uns (in Schweden) versäumt werden.

#### Pollen.

Macaire Prinsep \*\*) hat das Pollen der Ceder analysirt. Es ist gelb, pulverförmig, geschmack- und geruchlos, und verbrennt in der Lichtflamme nicht so gut wie Lycopodium. Es enthält äpfelsaures und schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Kieselerde, Zucker, Gummi, gelbes Harz und eine stärkeartige unlösliche Substanz. Weder dieses Pollen noch das Lycopodium gab bei der Analyse Stickstoff, sondern nur;

\*) Journal de Ch. med. VI. 603.

\*\*) Journal of Science. April to Juny, 1830. p. 423.

	Cedernpollen.	Lycopodium.
Kohlenstoff	40,0	52,2
Sauerstoff	48,3	39,2
Wasserstoff	11,7	8,6

Dies stimmt nicht mit den älteren Angaben überein, nach denen das Pollen aus Lycopodium mit Kali Ammoniak entwickelt, und beim Faulen im feuchten Zustande wie alter Käse riecht.

Winckler \*) hat das Lycopodium untersucht und findet es, gleich der Stärke, von einer unlöslichen Hülse umgeben, die durch Reiben auf einem Reibsteine zerstört werden könne, worauf Wasser die löslichen Bestandtheile leichter ausziehe, welche 12½ p. C. betragen. Nach dem Verdunsten hinterläßt das Wasser eine hellgelbe, glänzende, spröde Masse, die sowohl in kaltem als. warmen Wasser leicht auflöslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich ist. Eine concentrirte Auflösung davon wird von Jodtinctur gefällt, welche dieser Substanz eine Orangefarbe ertheilt. Wird das in kaltem Wasser nicht lösliche Lycopodium mit Wasser gekocht, so erhält man eine Auflösung, die zwar nicht kleisterartig ist, die aber mit Jod blau wird, und also Stärke enthält.

Gusserow \*\*) hat eine Reihe von Untersuchungen über fette Oele und ihre Verseifung angestellt, wodurch er im Ganzen Chevreul's Resultate bestätigte, jedoch auch verschiedene Beiträge und nähere Bestimmungen lieferte. Als die beste Art, aus einem Oel Elain und Stearin abzuscheiden, findet Gusserow das Pressen zwischen erneuerten Lagen von Löschpapier, bei einer dem Erstarrungspunkt

Verseifung u.  
Zusammen-  
setzung fester  
Oele.

\*) Buchner's Repert. XXXIV. 58.

\*\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. I. 69 u. 219.



des Elains nahe liegenden Temperatur; welche Temperatur aber, zur Erlangung eines zuverlässigen Resultats, bekannt sein muß. Er fand z. B., daß Mandelöl nur eine Art von Fett enthält, welches bei  $-10^{\circ}$  erstarrt; wird es bei dieser Temperatur gepreßt, indem Papier und Presse ebenfalls dieselbe Temperatur haben, so erhält man kein leichter schmelzbares Fett, daraus. Auch Mohnöl und Leinöl scheinen nur aus einer Art von Fett zu bestehen. Seine Scheidungsmethoden für die durch die Verseifung gebildeten Stoffe, scheinen eine schärfere Scheidung zu gestatten, als die von Chevreul. Um z. B. den Oelzucker zu bekommen, saponificirte er mit Natron, welches in nicht bemerkenswerthem Ueberschuß zugesetzt wurde, und fällte aus der Flüssigkeit die Verbindung mit einer Kochsalzlösung. Der Niederschlag wurde ebenfalls mit Kochsalzlösung gewaschen, und die erhaltenen Lösungen im Wasserbad zur Trockne verdunstet, worauf der Oelzucker mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde. Die Natron-Verbindung der fetten Säuren wurde durch Salzsäure zersetzt, und da sie nicht vollkommen gestanden, wurden die letzten Antheile mit Aether von der Flüssigkeit abgenommen. Zur Scheidung der fetten Säuren wurden sie durch doppelte Zersetzung in neutrale Bleisalze verwandelt. Kalter Aether löst das ölsaure Bleioxyd auf, und läßt das margarín- und talgsaure zurück, und zwar mit einer solchen Schärfe, daß, wenn diese Säuren in bekannter relativer Menge mit einander vermischt und mit Bleioxyd verbunden wurden, jede in ihrer richtigen Menge wiederbekommen wurde. Allein diese Behandlung mit Aether muß kalt geschehen und so lange fortgesetzt werden, als der Aether nach dem Verdunsten noch etwas zurück-

ist. Die erhaltene Margarinsäure erstarrte stets zwischen  $+58,7$  und  $60^{\circ}$ , und nicht bei  $+60^{\circ}$ , wie Chevreul fand. Dagegen erstarrte die Oelsäure noch nicht bei  $-6^{\circ}$ . Bei der Talssäure und Margarinsäure glückte es ihm nicht, ein eben so genaues Scheidungsmittel aufzufinden. In Betreff der Zahlen für die Quantitäten von Stearin und Elain, und die relative Menge der Seifenbildungs-Producte muß ich auf die Abhandlung verweisen, und führe hier nur Einiges über die theoretischen Betrachtungen an, die mit Gusserow's Arbeit im Zusammenhang stehen. Die Zusammensetzung des Oelzuckers bestimmt er folgendermaassen: Chevreul hatte gefunden, daß eine Lösung davon, im luftleeren Raum über Schwefelsäure bis zu einem spec. Gew. von 1,27 concentrirt, worüber hinaus es selbst in Monaten nicht wieder zunahm, bestehe aus:

Chevreul's Analyse. Atome. Rechnung.			
Kohlenstoff	40,071	3	39,6
Sauerstoff	51,004	3	51,8
Wasserstoff	8,925	8	8,6

Allein hier ist auch das nicht zur Zusammensetzung gehörende Wasser mit einbegriffen, und wenn man es nach der Gewichtszunahme bestimmt, welche die Seifenbildungsproducte im Vergleich mit dem Gewicht des angewandten Oeles zeigen, so sind bei dem Oelzucker, nach einer Mittelzahl von 4, jedoch ziemlich abweichenden Versuchen, 18,58 p. C. seines Gewichts als Wasser zu rechnen, was wiederum so nahe 1 At. Wasser ausmacht, daß dieses auf 100 Th. Oelzucker 19,42 wiegt. Die wirkliche Zusammensetzung des Oelzuckers läßt sich dann durch  $3CH + 2O$  repräsentiren. — Um sich nun eine Vorstellung von dem Vorgänge bei der Verseifung zu machen, nimmt Gusserow an, wie schon

Chevreul vorschlug, daß die fetten Säuren nicht als wasserhaltige Säuren, sondern als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, die im Fette nicht als solche enthalten wären, sondern mit welchen, statt des Wasserstoffes, eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff,  $\text{CH}$ , verbunden wäre, analog z. B. der Zusammensetzung der Aetherarten. Bei der Verwandlung der Fette in Seife, vermittelt einer Base, vereinige sich der Sauerstoff der letzteren mit dem Kohlenwasserstoff zu Oelzucker, und das Radical der Wasserstoffsäure mit dem Metall, nach welcher Ansicht daher die neuen Salze, z. B. Margariblei, Elainblei, und nicht margarinsaures Bleioxyd, ölsaures Bleioxyd genannt werden müßten. Es ist ziemlich leicht einzusehen, wie diese Ansicht künftig einmal zu einer wahrscheinlichen Erklärungsweise der Zusammensetzung fester Körper dienlich sein werde; allein hierzu müßten die Analysen hinreichend wiederholt und nicht bloße Annäherungen sein. Uebrigens klingt es sonderbar genug, Wasserstoffsäuren anzunehmen, die Sauerstoff enthalten, wenn man nicht von dem Gesichtspunkte ausgeht, daß alle wasserstoffhaltigen Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchem Falle Gussow's Ansicht, wenn sie richtig wäre, auch durchgeführt werden könnte, wenn die fetten Säuren, wie man es wirklich findet, den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren analog betrachtet würden. — In einem späteren Theil hat Gussow durch Berechnungen darzulegen gesucht, daß die Zahlenresultate der Versuche mit dieser theoretischen Ansicht übereinstimmen. Nach dieser kann die Saponification nicht statt finden, ohne daß Wasser gegenwärtig ist, welches zersetzt wird. Inzwischen ist es bekannt, daß sie mit bloßem Baumöl und Bleioxyd statt fin-

det; allein für diesen Fall sucht Gussierow zu zeigen, daß man dabei keinen Oelzucker bekomme, sondern daß statt dessen Essigsäure gebildet werde. Jedoch ist es ganz klar, wie diese Essigsäurebildung der theoretischen Erklärung zu Statten komme. — Ehe ich Gussierow's verdienstvolle Arbeit verlasse, will ich aus seiner Abhandlung einen Versuch anführen, der auffallend aussieht: digerirt man reines ölsaures Blei mit Stearin von Baumöl (Proportionen sind nicht angegeben) 24 Stunden lang, unter öfterem Umschütteln, bei  $+100$  bis  $110^{\circ}$ , so findet man den größten Theil des ölsauren Bleies verschwunden und in margarinsaures verwandelt. In Betreff dieses Resultats könnte man eine Menge Fragen aufwerfen, zu deren Beantwortung keine Andeutungen gegeben sind. Es scheint damit gemeint zu sein, daß das Stearin, indem es sich in Margarinsäure verwandelt, an die Oelsäure Bestandtheile abgebe, welche dieselbe in Elain verwandeln.

Houzeau \*) hat de Saussure's Versuche über die Sauerstoff-Absorption der fetten Oele wiederholt, und dabei folgende Hauptresultate erhalten. Trocknende Oele saugen mehr Sauerstoff auf, als die, welche schmierig bleiben; es dauert jedoch lange, ehe alle Absorption beendigt ist; Wärme, und besonders directes Licht, befördern sie; die Oele werden dabei verändert, und sind in diesem Zustande in Alkohol löslicher; es wird etwas Kohlensäure entwickelt, allein der meiste Sauerstoff bleibt mit dem Oele verbunden. Bei Vergleichung dieser allgemeinen Resultate mit denen von Unverdorben über das Leipoil (Jahresbericht 1831,

---

\*) Pharmaceut. Centralblatt 1830, p. 113.

p. 206.) sieht man leicht, wie wenig man die Kenntnisse durch Untersuchungen bereichert, die sich, wie die von Houzeau, nur bei einer Seite einer Erscheinung aufhalten.

#### Lorbeeröl.

Hancock \*) beschreibt einige interessante Erscheinungen beim Lorbeeröl, welches bekanntlich ein Mittelding zwischen fetten und flüchtigen Oelen bildet. Vermischt man gleiche Theile reinen Aether und Weingeist von 0,89 bis 0,90, und gießt in dieses Gemische ein wenig Lorbeeröl, so bleibt es, obgleich es ein größeres spec. Gewicht als der Aether hat, auf dem Gemische schwimmend und flüssig. Die Erklärung davon ist, daß es aus dem Weingeist so schnell Aether aufnimmt, daß das Oel leichter, und der Weingeist schwerer wird. — Tropft man nach und nach in Lorbeeröl Spiritus vini rectificatus, so sieht man, wie kleine Tropfen Alkohol viele Stunden lang durch das Oel hinauf und hinab zu gehen anfangen, bis endlich der Weingeist zu Boden gesunken ist, wo er sich dann mit einem flüchtigen Oel aus dem Lorbeeröl gesättigt zu haben scheint.

#### Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod.

Im vorigen Jahresberichte, p. 209., führte ich Winckler's Versuche über die Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod an. Sie sind von Flaschhoff \*\*) bestätigt worden, der ferner noch fand, daß solche flüchtige Oele, die mit Jod nicht verpuffen, wie Ol. menthae piper. und crispae, rutae, tanacetii, carvi, petroselinii, diese Eigenschaft bekommen, wenn man sie mit einer geringen Menge Terpenthinöl vermischt. Bei diesen Verpuffungen findet jedoch keine Lichtentwicklung statt.

\*) Edinb. Journ. of Science. N. S. III. 48. 51.

\*\*) Brandes Archiv. XXVIII. 225.

Winckler \*) hat auszumitteln gesucht, was vorgeht, wenn sich Terpenthinöl mit Jod verbindet. Er hatte gefunden, daß dieses Öl mit Jod nicht verpuffe, daß aber ihre gegenseitige Einwirkung am besten vor sich gehe, wenn sie sich in Gasform treffen. Unter eine gut schließende Glasglocke stellte er in zwei offenen Gläsern 1 Unze Terpenthinöl und 1 Drachme Jod neben einander, welches letztere durch vorhergegangenes Schmelzen von Wasser befreit war. Nach 10 Tagen fanden sich im Jodglase zwei Substanzen, eine dunkle Flüssigkeit und eine braune schmierige Masse, die durch Abgießen von einander getrennt wurden. Die Flüssigkeit hält Winckler für eine concentrirte Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Wasser und gesättigt mit aufgelöstem Jod (er nennt sie jodwasserstoffige Säure), und die schmierige Masse für ein Harz, gebildet aus den Bestandtheilen des Terpenthinöls und verbunden mit Jod. Den Wassergehalt nimmt er, nach seinen, keinesweges befriedigenden Versuchen, zu 16,41 p. C. an. Bekanntlich haben mehrere Chemiker, die das Terpenthinöl analysirten, keinen Sauerstoff darin gefunden; man sieht also nicht ein, wie sich hier Wasser bilden konnte, und da Winckler keinen Versuch anführt, der bewiese, daß er es gefunden hat (denn bei der Analyse nahm er für Wasser, was nicht Harz, Jod oder Jodwasserstoff war), so muß man den Wassergehalt dieser Flüssigkeit vorläufig in Zweifel ziehen. Das Harz enthielt 57,44 Harz und 42,56 Jod, die auf die Weise getrennt wurden, daß das abgewaschene Harz mit dem gleichen Gewicht Kalilauge digerirt, und zur Wegschaffung der anhängen-

---

\*) Buchner's Repertor. XXXIV. 378.

den Flüssigkeit mit Brantwein gewaschen wurde, worauf das Jodharz (welches sich beim Trocknen schwärzte, und beim Verbrennen einen nach Hydriodsäure riechenden Rauch gab) in Aether aufgelöst und mit Kalilauge geschüttelt wurde, welche das Jod nebst etwas Harz aufnahm; nach Verdunstung des Aethers blieb das Harz zurück. Es hatte eine rothgelbe Farbe, war geschmack- und geruchlos, schmelzbar, brennbar mit balsamischem Geruch, und selbst in kochendem Alkohol wenig löslich. Da auch dieses Harz keinen Sauerstoff hätte enthalten müssen, wenn es sich anders nicht bei der zur Abscheidung des Jods damit vorgenommenen Behandlung in seiner Zusammensetzung verändert hatte, so hätte es eine nähere Untersuchung verdient. Doch sagt Winckler,, daß es bei der trocknen Destillation, aufser einem Brandöl, ein Wasser gebe, welches weder alkalisch noch sauer sei. Er hält diese Versuche für beweisend, daß die Wirkung des Jods auf flüchtige Oele analog sei mit seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff, mit dem Unterschiede, daß durch den Sauerstoffgehalt des Oels eine vollständige Abscheidung des Kohlenstoffs verhindert werde. Allein im Terpenthinöl, was hier als Beispiel diene, soll kein Sauerstoff enthalten sein, es hätte da wenigstens Jodwasserstoffsäure und Kohle oder Jodkohlenstoff erhalten werden müssen, wenn die Erklärung gegründet wäre. — Ich habe mich bei diesem Versuche aus dem Grunde etwas länger, als ich sonst gesollt hätte, aufgehalten, weil er von der Natur ist, daß daraus wichtige Resultate hervorgehen können, wenn der Verlauf genau beobachtet und richtig beurtheilt wird.

Göbel\*) hat ein aus der Gegend des Azow'schen See's direct erhaltenes Rosenöl untersucht, welches er von dem in Deutschland verkauften Rosenöl verschieden fand. Es erstarrte *einige* Grade unter 0 und wurde erst bei  $+ 22,5$  flüssig. In Alkohol war es schwerlöslich, der, bei einem spec. Gewicht von 0,815 und bei  $+ 18^{\circ}$ , nicht mehr als  $\frac{1}{100}$  seines Gewichts davon auflöst. Wasser nahm  $\frac{1}{1000}$  davon auf. Nach der Analyse, wobei Eläopten und Stearopten zusammen genommen wurden, bestand es aus 0,6996 Kohlenstoff, 0,1606 Wasserstoff und 0,1428 Sauerstoff. Dieser Wasserstoffgehalt ist unstreitig einer der größten, die man in einem sauerstoffhaltigen Körper gefunden hat. Stearopten und Eläopten ließen sich, wegen der geringen Menge, die zu Gebote stand, nicht trennen; allein da das Stearopten nur 14,2 p. C. Wasserstoff enthält, so ist es klar, daß der Wasserstoffgehalt des Eläoptens höher als zu 16 p. C. ausfallen müsse.

Rosenöl.

Dublañc\*\*) theilt nähere Beobachtungen über das Stearopten aus Oleum menthae (wie es scheint m. piperitae) mit. Bei  $- 8^{\circ}$  schloß es aus dem Oele in dreiseitigen Prismen an, und hatte einen scharfen, beissenden, etwas ranzigen Geschmack. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es auflöslich. Aus Alkohol, durch Wasser gefällt, sieht es wie Stärke aus. Es schmilzt bei  $+ 20^{\circ}$ , brennt nicht in der Lichtflamme, löst sich mit rother Farbe in Salpetersäure auf, und wird zuletzt davon in Oxalsäure verwandelt. Von Alkali wird es nicht aufgelöst.

Stearopten  
aus Münzöl.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 473.

\*\*) Journal de Ch. med. VI. 160.



Pomeranzen-  
blüthwasser.

Das Pomeranzenblüthwasser pflegt man in Frankreich, wo es in großer Menge consumirt wird, auf zweierlei Weise zu machen, nämlich durch Destillation von Pomeranzenblüthen mit Wasser, und aus Neroliöl und Wasser. Da die Kenner das erstere viel angenehmer schmeckend finden, als das letztere, welches stärker riecht, so entstand die Frage, wie man die Bereitungsmethode erkennen könne. Dies glückte Le Roy d. Ä. \*) vermittelst einiger Tropfen Schwefelsäure, welche dem destillirten Wasser eine rosenrothe Farbe ertheilt; das aus Neroliöl bereitete aber, selbst wenn es mit dem Oele destillirt ist, ganz ungefärbt läßt. Daraus geht hervor, daß bei der Destillation der Blüthen mit dem Oel noch eine Substanz übergehe, welche die Eigenschaft hat, durch Schwefelsäure roth zu werden. In anderen destillirten Wassern zeigt sich diese Reaction nicht.

Bitterman-  
delöl.

Robiquet und Routron Charlard \*\*) haben eine Untersuchung über das Bittermandelöl angestellt, und glauben, zufolge derselben, annehmen zu müssen, daß dieses Oel durchaus nicht in den bitteren Mandeln fertig gebildet enthalten; sondern ein Product von der Einwirkung des Wassers auf die Mandeln sei. Die Umstände, auf die sie diese Ansicht gründen, sind folgende: 1) das durch Pressen aus den Mandeln erhaltene fette Oel ist durchaus nicht bitter, und eben so gut wie das aus süßen Mandeln; wäre ein flüchtiges Oel in den Mandeln enthalten, so müßte es sich bei dem Auspressen in dem fetten Oel auflösen und mit demselben folgen. 2) Aether zieht aus gepreßten Mandeln keine Spur eines flüchtigen oder blausäurehaltigen

\*) Journal de Ch. med. VI. 313.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 352.

tigen Oels; wird aber die mit Aether ausgezogene Masse mit Wasser befeuchtet, und dann noch einmal mit Aether behandelt; so zieht dieser nun Bittermandelöl aus, welches nach seiner Verdunstung zurückbleibt. 3) Alkohol, in concentrirtem Zustand mit dem gepressten Rückstand, von bitteren Mandeln digerirt, zieht ebenfalls kein flüchtiges Oel aus, wiewohl nach dieser Behandlung der bittere Geschmack verschwunden ist, und die nach der Einwirkung des Alkohols zurückbleibende Masse bei der Destillation keine Spur von Oel gibt. Dagegen erhält man aus gepressten bitteren Mandeln, ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol, durch Destillation mit Wasser die gewöhnliche Menge von Oel. — Sie geben Vorschriften zu Vorrichtungen für die Destillation des Oels aus Bittermandelkleie, die nicht unmittelbar in das Wasser im Kessel gebracht werden könne, da die Mandeln etwas Stärkeartiges zu enthalten scheinen; welches die Flüssigkeit dick mache und Anbrennen verursache. Was zuerst übergeht, gibt viel Oel, und das dem Oele folgende Wasser ist klar und enthält sehr viel Oel aufgelöst. Ausser demselben scheint es noch einen andern Körper zu enthalten, welcher dem Oele Löslichkeit in Wasser ertheilt; auch ist es an Cyanverbindungen am reichsten, und riecht, nach ihrer Angabe, eher nach freiem Cyan, als nach Cyanwasserstoffsäure. Das später mit dem Oele übergehende Wasser ist von Oel milchigt, wiewohl weniger Oel übergeht, und wenn es aufhört es zu sein, kommt auch kein Oel mehr. Wird das vom Oel geschiedene Wasser destillirt, so erhält man eine nicht unbedeutende Portion Oel, welches gleich zu Anfang der Destillation übergeht.

Bekanntlich hat das Bittermandelöl die Eigen-

schaft, in Berührung mit der Luft Sauerstoff zu absorbiren und Benzoëssäure abzusetzen. Es entstand die Frage, ob diese Säure darin schon fertig gebildet enthalten war und nur frei wird, oder ob sie sich erst bildet. Es war wahrscheinlich, daß trockenes Chlorgas die Benzoëssäure ausscheiden würde, im Fall sie schon vorhanden war, und sie leiteten daher dieses Gas über eine Schicht von Oel. Es bildeten sich dabei Krystalle, die wie Benzoëssäure aussahen. Die hellgelbe Flüssigkeit roch nach Chlorcyan. Mit ein wenig Wasser vermischt, löste sich das Ganze auf, und beim Kochen entwickelte sich Salzsäure, während auf der Oberfläche Benzoëssäure zu krystallisiren anfang. Die durch Einwirkung des Chlors gebildeten Krystalle wurden für sich genommen. Sie waren nicht Benzoëssäure; in reinem Zustand waren sie geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, und daraus wieder krystallisirbar; und in der Wärme ohne Verflüchtigung schmelzbar. Aus diesen Versuchen ziehen die genannten Chemiker den Schluss, daß in dem Oele keine Benzoëssäure enthalten sei, sondern nur das Radical derselben, durch dessen Oxydation die Säure gebildet werde. Der für diesen Schluss am meisten sprechende Versuch ist indessen folgender: Sie ließen das Oel einen ganzen Monat lang mit einer Lösung von kaustischem Kali in einer damit angefüllten und luftdicht verschlossenen Flasche stehen, und schüttelten es während dessen öfters um. Zuletzt war das sämmtliche Oel in eine Masse von kleinen Krystallen verwandelt, die zu Boden sanken. Diese Krystalle waren indessen nichts anderes, als eine Verbindung des Oels mit dem Alkali, abgeschieden aus der alkalischen Flüssigkeit, die nichts von dem Oele oder seinen Bestandtheilen

aufgenommen hatte; diese Krystalle lösten sich im Waschwasser zu einer milchigten Flüssigkeit auf, die sie nur so weit untersuchten, daß sie dieselbe mit Wasser destillirten, und dadurch ein, fast geruchloses Oel erhielten. Wurde dagegen das Oel in einem offenen Gefäße mit einer verdünnten Kalilauge digerirt oder gekocht, so wurde viel Benzoësäure erhalten. Endlich fanden sie, daß das Bittermandelöl auch mit Salpetersäure Benzoësäure gibt, jedoch weniger, als wenn es sich an der Luft oxydirt.

Ueber die Bildung des Bittermandelöls weiß man natürlicherweise nichts. In den bitteren Mandeln fanden die genannten Chemiker eine Substanz, die nicht in den süßen Mandeln enthalten ist; sie wird von Alkohol ausgezogen, und alsdann wird aus den Mandeln durch Wasser kein Bittermandelöl mehr erhalten. Diese Substanz nennen sie Amygdalin; weiter unten werde ich auf ihre Versuche damit zurückkommen. Mit Salpetersäure gibt diese Substanz ebenfalls Benzoësäure. Ob diese Substanz aber durch die Einwirkung des Alkohols aus dem Oel, oder umgekehrt, das Oel aus dieser durch die Einwirkung des Wassers gebildet werde, darüber ist kein Versuch vorhanden.

Das Bittermandelöl ist im Parfümeriehandel zu Paris ein Artikel von so großer Consumption, daß, nach Bonastre's Angabe\*), ein einziges Handelshaus jährlich 3 Centner davon für die Parfümeurs bereitet. Eine solche Handlung war in den Fall gekommen, eine Parthie dieses Oels mit Brunnenvasser umdestilliren zu müssen, und dabei hatte sich in dem zurückbleibenden Wasser eine krystallinische Substanz abgesetzt, die Bonastre zur Untersuchung über-

---

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 520.

geben wurde. Alkohol nahm daraus eine bittere, braune, und eine andere, in farblosen 3- und 6seitigen Prismen krystallisirende Substanz auf, welche letztere in Alkohol leichtlöslich, in Wasser schwerlöslich war, sich nicht verflüchtigte, auf Kohlen schmolz und mit balsamischem Geruch verbrannte. Sie scheint, so viel sich wenigstens aus der Beschreibung beurtheilen läßt, mit der identisch gewesen zu sein, die Robiquet und Boutron durch Einwirkung von Chlor auf das Oel erhielten.

#### Salveiöl.

Unter dem Nahmen von Stearopten aus Salveiöl hat Herberger \*) eine Substanz beschrieben, die sich aus einem ziemlich schlecht verwahrten Salveiöl abgesetzt hatte. Sie war weiß, mit einem Stich ins Gelbe, von scharfem, bitterem, kühlendem und lange anhaltendem Geschmack, schwamm auf Wasser, schmolz bei  $+30^{\circ}$ , und zersetzte sich unter Aufblähen bei stärkerem Erhitzen, wobei sich etwas zu sublimiren schien. Sie war in 300 Th. kochenden und 450 Th. kalten Wassers löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. — Bei Anwendung des Namens Stearopten auf diese Substanz dürfte die Bemerkung gemacht werden, daß darunter eigentlich vollkommen flüchtige, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur feste Oele, und nicht Producte von der allmählig vor sich gehenden Zersetzung der Oele verstanden sind.

#### Cajeputöl.

Bei der Rectification von Cajeputöl fand Leverkus \*\*) daß es aus zwei flüchtigen Oelen bestehe. Das eine ist farblos und leichter, das andere grün, schwer und von schwächerem, aber schärferem

\*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 131.

\*\*) A. a. O. p. 129.

**Geruch.** Das farblose geht bei der Rectification zuerst über und beträgt  $\frac{7}{8}$  vom Oel. Sein spec. Gewicht ist 0,897. Darauf destillirt sehr schwer das grüne von 0,920 über. Vermischt man beide mit einander, so bekommt man gewöhnliches, grasgrünes Cajeputöl.

Brandes \*) hat das Verhalten des Nelkenöls Nelkenöl. zur Schwefelsäure untersucht. Es wird davon in ein purpurfarbenes, in der Säure untersinkendes Harz verwandelt. Mischt man nach und nach 3 Th. Oel zu 1 Th. Säure, so erhält man, unter starker Erwärmung des Gemisches, eine saure Flüssigkeit, in der ein schön purpurfarbenes, hartes und sprödes Harz liegt. Von Alkohol wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst und von Wasser daraus blafsroth gefällt. Auch in Aether ist es löslich. Das braune saure Liquidum, mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, gibt ein dunkles Oel, welches bei der Destillation ein farbloses Oel gibt und in der Retorte noch mehr Harz zurückläßt. Auch das Verhalten des Bergamottöls hat Brandes in dieser Hinsicht untersucht \*\*); es wird durch Schwefelsäure in eine dunkelgelbe Masse verwandelt, die den Geruch des Oels verloren hat. Aus derselben kann man zwei flüchtige Oele abdestilliren, mit Zurücklassung einer Harzmasse, die sich in drei verschiedene Harze zerlegen läßt.

Liebig \*\*\*) hat den Campher und die Camphersäure analysirt, und es äusserst wahrscheinlich gemacht, dafs die Camphersäure nur durch eine höhere Oxydation des Camphers, ohne Veränderung seiner relativen Quantitäten von Kohlenstoff und Campher.

\*) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 446.

\*\*) Geiger's Magazin, 1830. Oct. p. 79.

\*\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 41.

Wasserstoff, entsteht. Die Bemerkung, daß sich bei der Bildung der Camphersäure keine Kohlensäure entwickelte, veranlaßte ihn, sowohl den Campher als die Camphersäure zu analysiren. Die Analyse des ersteren war sehr schwierig, indem er gasförmig und unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd hindurchging, und das sich entwickelnde Gas dadurch rauchig wurde und Campher absetzte. Unter mehreren Analysen, wo dieß geschah, glückte es doch bei zweien, diesen Uebelstand zu vermeiden. Die Mittelzahl dieser Analysen gibt für die Zusammensetzung des Camphers:

	Gefunden	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,763	12	81,295
Wasserstoff	9,702	18	9,942
Sauerstoff	7,535	1	8,853

Bei der Analyse der Camphersäure wurden anfangs Resultate erhalten, die mit keiner Berechnung übereinstimmten; aber bei näherer Untersuchung ergab es sich, daß Camphersäure und Campher sich schon durch bloßes Zusammenschmelzen mit einander verbinden können, und daß, wenn eine solche Säure mit einer Basis, sei es Kali oder Natron, gesättigt wird, der Campher mit in die Verbindung eingeht und das Salz schwerlöslich wird. Eine solche Säure bildet sich stets mit der reinen, und bleibt dieser beigemischt, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf die Camphersäure nicht hinreichend lange fortgesetzt hat. Hieraus lassen sich die auffallenden Verschiedenheiten in den Beschreibungen erklären, die Bouillon la Grange und Brandes von der Camphersäure und ihren Salzen gegeben haben, von denen der erstere die campherhaltigen, und letzterer die reinen camphersauren Salze

untersucht hatte. — Für die Zusammensetzung der Camphersäure wurde erhalten:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,167	10	56,29
Wasserstoff	6,981	15	6,89
Sauerstoff	36,852	5	36,82

Das Atomgewicht der Säure ist 1357,96, und ihre Sättigungscapacität  $\frac{1}{2}$  von ihrem Sauerstoffgehalt. Bei dieser Analyse verdient noch ferner der Umstand bemerkt zu werden, daß die Wasserstoffatome ungerade Zahlen gegeben haben, wie wir auch schon oben sahen, daß es der Fall in der Zusammensetzung der Cyanursäure ist. Eine Ausgleichung von 15 zu 16 oder 14 würde wohl bei dieser Analyse keine große Veränderung in dem procentischen Resultat verursachen; dagegen würde dadurch ein sehr unwahrscheinliches relatives Verhältniß zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen entstehen. Man hat also alle Ursache, dieses Verhältniß als einen Beweis mehr zur Entscheidung des Satzes zu betrachten, daß das Atom des Wasserstoffs gleich mit dessen Volum zu halten sei. Betrachtet man die Camphersäure als bloß durch eine Oxydation des Camphers entstanden, so würden aus 5 Atomen Campher 6-Atome Camphersäure entstehen. Liebig äußert, daß es schwer sei, sich hiervon eine Vorstellung zu machen; und in der That ist es dies auch. Jedoch ist noch ein Umstand unerforscht, nämlich ob nicht außer der Camphersäure noch etwas Anderes aus dem Campher gebildet, aber von der Salpetersäure zurückgehalten werde, und worin die 2 Atome Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff, die der Campher mehr als seine Säure enthält, enthalten sind.



Harze.  
Copal.

Unverdorben\*) hat den afrikanischen Copal analysirt, und darin nicht weniger als 5 verschiedene Harze gefunden. Bevor ich aber zur Darlegung seiner Resultate gehe, muß ich einige Bemerkungen über die Nomenclatur der Harze vorausschicken. Als Unverdorben seine Versuche über diese Substanzen anfang, nannte er die Harze Säuren, wie Pininsäure, Silvinsäure etc. Aber dieser Name Säure würde höchst unbequem werden, da vielleicht mit der Zeit in der Familie der Harze tausende von Säuren entstehen könnten, deren Namen zu behalten wären. Später wählte er eine bessere Unterscheidungsweise, die aber im Allgemeinen nur ein Ausdruck in einer jeden einzelnen analytischen Abhandlung ist, nämlich das Harz *a*, das Harz *b* etc. Inzwischen ist dies, nach meiner Meinung, der einzige bequeme Benennungsgrund, und möchte, consequent durchgeführt, eine allgemeine Annahme verdienen; nur müßte man zur Bezeichnung nicht den bloßen Buchstaben wählen, sondern den Namen nach einem Buchstaben geben, und wie die Astronomen, die für die Sterne so bequeme Benennungen haben, das griechische Alphabet zu Grund legen. Wir würden also hier z. B. das Alphaharz, Betaharz, Gammaharz etc. des Copals haben, und da es sich künftig vielleicht ergeben könnte, daß man z. B. das Copal-Betaharz in einem oder mehreren anderen, später analysirten Harzen fände, so hätte man alsdann schon einen bestimmten Namen gegeben, der für einen mit der Chemie der Harze bekannten Leser verständlich wäre. — In dem Folgenden werde ich mit dieser Benennungsweise einen Versuch machen.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, II. 460.

Unverdorben's Analyse ist nach folgendem Plane durchgeführt: 1) Gepulverter Copal wird mit Alkohol von 67 p. C. so lange ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt; 2) der Rückstand wird vollkommen mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen; 3) was nun noch ungelöst ist, wird mit der Hälfte seines Gewichts Kalihydrat, in 77procentigem Alkohol aufgelöst, behandelt, und 4) die alsdann ungelöst bleibende Masse mit alkoholhaltigem Wasser von 25 p. C. Alkoholgehalt behandelt.

1) Der 67procentige Alkohol löst 2 Harze auf, die sich entweder auf die Weise trennen lassen, daß man eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, in derselben Alkoholart, zusetzt, oder daß man den Alkohol abdestillirt, das Harz mit Kali verbindet und seine Auflösung mit dem Kupfersalz fällt. Beide Harze schlagen sich in Verbindung mit dem Kupferoxyd nieder, allein die Kupfer-Verbindung des einen ist in Aether löslich, die des anderen dagegen nicht. Das Harz, dessen Verbindung mit Kupferoxyd in Aether löslich ist, wollen wir Alpha, und das andere Beta nennen. Beide Harze werden durch Salzsäure vom Kupferoxyd geschieden.

Das *Alphaharz* ist farblos und etwas weich, weil ihm eine kleine Menge im Copal enthaltenen flüchtigen Oels mitfolgt; durch vorsichtiges Erhitzen läßt sich dieses Oel verjagen und das Harz wird alsdann hart. Es schmilzt bei  $+100^{\circ}$  und löst sich in allen Verhältnissen in 72procent. Alkohol auf. Aus dieser Auflösung fällt Wasser einen ölartigen Körper, der eine chemische Verbindung zwischen Harz und Alkohol ist, die sich einige Augenblicke lang, ohne Zersetzung im Wasser, kochen läßt. Das Alphaharz ist stark electronegativ, ist in Kali auf-

löslich, und wird daraus durch überschüssiges Alkali gefällt. Ist die Flüssigkeit concentrirt, so ist der Niederschlag zähe wie Theer, dagegen ist er gelatinös, wenn die Flüssigkeit verdünnt war. Dieser Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nur schwierig, aber rasch in kochendem Wasser auf. Mit Ammoniak bildet das Harz eine schleimige Auflösung, die bei kurz anhaltendem Kochen nicht gefällt wird. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden schlagen sich klebrig, theerartig nieder, und sind in Alkohol unauflöslich.

*Das Betaharz* hat mit dem vorhergehenden große Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber davon durch größere Schwerschmelzbarkeit, durch die Unlöslichkeit seiner Metalloxyd-Verbindungen in Aether, so wie dadurch, daß es für sich in 67 p. C. Alkohol unlöslich ist, worin es nur klebrig und weiß wird, indem es daraus Alkohol aufnimmt. In wasserfreiem Alkohol und in Aether ist es löslich, aber unlöslich in Terpenthinöl und fetten Oelen. Von Kali wird es aufgelöst, und die Verbindung durch überschüssiges Kali niedergeschlagen. Es gehört zu denjenigen Harzen, deren Auflösung in Ammoniak ohne Zersetzung einige Augenblicke lang gekocht werden kann.

2) Der Rückstand von Copal, der vom 67 proc. Alkohol nicht aufgelöst wird, ist weich und klebrig. Er wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, der sehr viel Alpha- und Betaharz, nebst einem dritten Harz, auflöste, welches wir Gammaharz nennen wollen. Als diese Auflösung mit einem großen Ueberschuß einer concentrirten Kalihydrat-Auflösung versetzt wurde, so blieb das Alphakali in der Flüssigkeit zurück, und das Beta- und Gammakali wurden gefällt. Diese wurden alsdann durch Schwefelsäure,

die das Kali auszog, und wasserfreien Alkohol, welcher aus dem Harzgemische das Beta auszog und das Gamma zurückliefs, geschieden.

3) Was der wasserfreie Alkohol ungelöst liefs, wurde mit 76proc. Alkohol, worin des Rückstandes halbes Gewicht Kalihydrat aufgelöst war, gekocht. Diese Behandlung gründet sich darauf, dafs das Gammakali, wiewohl unlöslich in wasserfreiem Alkohol, sich doch in dem 76procentigen auflöst. Aus dem so erhaltenen und in Wasser gelösten Gammakali konnte das Harz durch Kochen in Form eines feinen, weissen Mehls niedergeschlagen werden.

*Das Gammaharz* ist pulverförmig, schwer schmelzbar, und fängt an sich zu zersetzen, indem es schmilzt. Diefs ist in Destillationsgefäfsen ungefähr bei  $+350^{\circ}$  der Fall. In der Luft verkohlt es sich schon bei dieser Temperatur. Es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Von wasserfreiem Alkohol wird es nicht aufgelöst, verbindet sich aber mit einem Theil davon und wird weich, zusammenhängend und klebrig. In Aether und in Cajeputöl löst es sich leicht auf, nicht in Terpenthinöl, wenn es nicht zuvor durch Schmelzen zersetzt ist. Das Gammakali ist in concentrirtem Zustande dickflüssig, und nach dem Eintrocknen gummiartig und durchsichtig. Es ist alsdann sowohl in kaltem als kochendem Wasser unauflöslich, fügt man aber zum Wasser ganz wenig Alkohol, so löst es sich auf, und der Alkohol läfst sich alsdann durch Kochen verjagen, ohne dafs sich das Harz niederschlägt; es fällt aber gallertartig nieder, wenn selbst nur sehr wenig freies Kali zugemischt wird. Die Lösung des Harzkali's in Alkohol erfordert dagegen einen grossen Ueberschufs, um ausgefällt zu werden. Das Gammaharz wird nicht von kaustischem

Ammoniak aufgelöst, wenn nicht Alkohol zugesetzt wird, in welchem Falle es sich leicht löst, und alsdann kann sowohl das überschüssige Ammoniak als der Alkohol abgedunstet werden, ohne daß sich das Harzammmoniak zersetzt oder niederschlägt. Erst aus einer bis zur Syrupsdicke gekommenen Lösung entweicht das Ammoniak und schlägt sich das Harz gallertartig nieder. Dagegen findet der eigene Umstand statt, daß die Auflösung des Gammakali's, mit einer Salmiakauflösung versetzt, reines, ammoniakfreies Harz in gallertartigen Klumpen fallen läßt. — Die neutralen Verbindungen des Gammaharzes mit Erden und Metalloxyden sind gallertartig und in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich; sie nehmen aber einen Ueberschuß von Harz auf, und werden damit etwas löslich, wenn sie mit einer Lösung von Gammaharz in Aether behandelt werden.

4) Der nach der Behandlung mit der spirituellen Kalilösung zurückbleibende Copal - Rückstand war ein mit einem indifferenten Harz gemengtes Harzkali. Das Harzkali wurde mit 25 procentigem Brantwein ausgezogen und durch Salzsäure zersetzt, wobei sich das Harz in Gestalt einer Gallert abschied, die beim Aufkochen zu einem Mehl zerfiel. Wir nennen dasselbe das Deltaharz des Copals.

*Das Deltaharz* ist in abgeschiedener Form mehlig. Bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt, verliert es nur etwas Feuchtigkeit, schmilzt aber nicht. Bei  $+300^{\circ}$  verliert es viel Wasser und backt stark zusammen; geschmolzen kann es aber nicht werden, indem es bei stärkerer Hitze sich zu verkohlen anfängt. In Alkohol, Aether und Terpenthinöl ist es absolut unlöslich; das in der Wärme zusammengebackene löst sich etwas in letzterem auf. Eine Lösung von

kaustischem Kali verwandelt dasselbe in Harzkali, ohne es aufzulösen, selbst nicht im Kochen. Aber in 25procentigem Branntwein wird es aufgelöst, und daraus sowohl durch mehr zugemischtes Wasser, als durch mehr Alkohol gefällt. Allein die Lösung in Branntwein kann so lange gekocht werden, daß der Alkohol verfliegt, und das Harzkali bleibt dann in der Lösung zurück, die sich abdampfen läßt und zu einer gummiähnlichen gesprungenen Masse eintrocknet. Von Ammoniak wird das Deltaharz nicht aufgelöst, ist es aber mit einigen der übrigen gemischt, so ist es in einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak löslich. Die Verbindungen dieses Harzes mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich.

Das indifferente Harz, welches nach diesen Behandlungen den letzten Rückstand vom Copal ausmacht, nennen wir *Epsilonharz*. Es beträgt 8 Procent vom Gewicht des Copals. Es backt zwar im Trocknen zusammen, allein es ist nicht schmelzbar, und wird nicht von Alkohol, Aether, Oelen, Säuren oder Alkalien aufgelöst.

Werden das Delta- und das Epsilonharz unter wasserfreiem, aber ätherhaltigem Alkohol in einer Flasche aufbewahrt, worin noch ein großer Raum leer ist, so werden sie allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft verändert, und man findet alsdann in der Auflösung das Alpha-, Beta- und Gammaharz. Diese Thatsache läßt vermuthen, daß der frisch gebildete Copal nicht alle diese Harze, die man später darin findet, ursprünglich enthielt, sondern daß sie erst durch Einwirkung der Luft darin gebildet sind.

Unverdorben hat auch den gerösteten und geschmolzenen Copal analysirt. Beim Rösten ent-

weicht ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Oel, die beide Mitteldinge zwischen flüchtigem Oel und Brandöl, vielleicht Gemenge beider Arten sind, und zuletzt kommt auch Brandharz. In dem geschmolzenen Rückstand findet man die Harze Alpha und Beta. Die übrigen sind verändert und haben durch diese Veränderung eine grössere Löslichkeit erlangt. Wird der geschmolzene Copal zuerst mit 67 procentigem Alkohol behandelt, so zieht dieser das Alpha- und Betaharz aus. Aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol dasjenige Harz auf, welches die Hauptmasse des geschmolzenen Copals ausmacht. Es wird von Alkohol von 86 p. C. und darüber aufgelöst, desgleichen von Terpenthinöl und fetten Oelen. Es verbindet sich mit seinem halben Gewicht Alkohol zu einem Körper, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur hart und fest ist, aber bei  $+85^{\circ}$  und darüber wie ein Oel fließt. Der Alkohol dunstet dann allmählig davon ab, und es bleibt zuletzt nur geschmolzenes Harz zurück.

Das in wasserfreiem Alkohol unlösliche Harz hat noch einige Charactere des Deltaharzes behalten. Es ist in Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen löslich.

In der That ist Unverdorben's Talent, zweckmäßige Wege zur Scheidung dieser einander so ähnlichen Körper aufzufinden, eben so sehr zu bewundern, als seine Ausdauer in Verfolgung der Einzelheiten dieser Untersuchungen und in Hervorhebung der charakteristischen Unterscheidungen dieser Körper von einander rühmenswerth ist. Wenn einst die Harze aus dem ganzen Pflanzenreiche auf diese Weise im Detail untersucht werden, so möchten sie vielleicht einen eben so ausgedehnten Ge-

genstand des Studiums ausmachen, wie der nun bekannte Theil der Chemie ist.

Unverdorben \*) hat ferner noch auf die Sandarach. selbe Weise den Sandarach analysirt und darin 3 verschiedene Harze gefunden. Wird Sandarach in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt, so schlägt sich eine Verbindung von Harzkali nieder, deren Menge sich noch vermehrt, wenn der Alkohol an einem kühlen Orte steht. Dieser Niederschlag ist die Verbindung des einen Harzes mit Kali.

Wird alsdann die filtrirte Alkohol-Lösung in verdünnte Salzsäure getropft, so schlagen sich die beiden anderen Harze zusammen nieder, und können nach dem Auswaschen und Trocknen dadurch von einander getrennt werden, daß 67procentiger Alkohol im Kochen das eine auflöst und das andere zurückläßt. Wir nennen das in 67procentigem Alkohol lösliche Harz Alpha, das darin unlösliche Beta, und das mit Kali ausgefällte Gamma.

Das Alphaharz des Sandarachs hat im Ganzen große Aehnlichkeit mit dem aus den Harzen der Pinusarten, welches Unverdorben Pininsäure genannt hat. Es wird von Alkohol, Aether und Terpenthinöl gelöst. Steinöl löst dasselbe bloß theilweise, allein das ungelöste ist durchaus dasselbe wie das aufgelöste. Es ist sowohl in Kali als Ammoniak löslich. Ueberschüssiges Kali schlägt das Harzkali als klebrige Masse nieder. Dasselbe thun auch die meisten Salze mit Kali zur Basis. Sal-

---

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 92. 42



miak schlägt reines, ammoniakfreies Harz nieder. Seine Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich, und dadurch unterscheidet sich dieses Harz bestimmt vom Pinharz.

*Das Betaharz* ist gelb, enthält gern Alkohol, und wird dadurch weich und klebrig; wird aber der Alkohol durch Kochen mit Wasser vertrieben, so wird es hart, und in geschmolzenem Zustande gleicht es dann im Allgemeinen den gelben Harzen. In wasserfreiem Alkohol, Aether und Kümmelöl ist es leicht löslich, aber nicht in Terpenthinöl oder Petroleum. Das Harzkali ist in Alkohol löslich, nicht in Aether. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich.

*Das Gamnaharz* erhält man, wenn das aus der ersten Alkohollösung gefällte Harzkali in Wasser gelöst und kochend mit Salzsäure gefällt wird, wobei es in Gestalt eines weissen Pulvers, und chemisch gebundenes Wasser enthaltend, erhalten wird. Beim Erhitzen des Harzpulvers geht das Wasser weg; das Harz schmilzt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, ohne jedoch zersetzt zu werden; es wird nur ein wenig braun. Dieses Harz wird nicht von 67 procent. Alkohol aufgelöst, wohl aber in dem mit 90 procent. und darüber Alkoholgehalt. Aether löst dasselbe in der Wärme in allen Verhältnissen auf; von Kümmelöl, Terpenthinöl und Steinöl aber wird es nicht aufgelöst. Das wasserhaltige Harz löst sich leicht, das wasserfreie schwer in Kali auf. Von überschüssigem Kali wird es niedergeschlagen. Eintrocknet und bis zu  $+280^{\circ}$  erhitzt, verliert es Wasser, und erleidet keine andere Veränderung, als dass es seine Löslichkeit verliert. In kaltem Wasser zerfällt es zu Mehl und nimmt che-

nisch gebundenes Wasser auf, und im Kochen  
wird es wie Traganth auf, ohne sich bedeutend  
zu lösen. In Alkohol erweicht es und wird kle-  
big, ohne sich aufzulösen; allein von Wasser, wel-  
ches mit nur ganz wenigem Alkohol versetzt ist,  
wird es sogleich aufgelöst. Das wasserhaltige Harz  
verbindet sich mit Ammoniak, ohne aufge-  
schwommen werden. Durch Kochen wird das Ammo-  
niak nicht ausgetrieben, aber nach dem Trocknen  
steigt es in der Luft. Die Verbindungen mit den  
Alkalien und Metalloxyden sind in Aether und Alko-  
hol unlöslich.

Bekanntlich fand Giese im Sandarach eine ei-  
gen Substanz, die er Sandaracin nannte; diese ist,  
wie sich nun ergibt, nichts Anderes; als ein Gemi-  
sch von Betaharz mit Gammaharz. Wasserfreier  
Alkohol löst den Sandarach gänzlich auf; der was-  
serhaltige läßt um so mehr vom Beta verbunden  
zurück, je wasserhaltiger er ist.

Caillot \*) hat eine ganz interessante Abhand-  
lung über einige Terpenthinarten publicirt, die von  
den Pinusarten erhalten werden, deren Zapfen  
rechts stehen, und von denen Decandolle ein  
anderes Genus Abies gemacht hat. In diesen  
Terpenthinarten fand er ein krystallisirendes, indif-  
ferentes Harz, welches er Abietine nennt, und wel-  
ches er dem ganzen Geschlecht eigenthümlich glaubt;  
er ein nicht krystallisirendes, indifferentes und  
electronegatives Harz, welches er Acide abieti-  
ne nennt.

Strasburger  
Terpenthin.

Wird Strasburger Terpenthin, erhalten von  
Pinus pectinata Dec., mit Wasser destillirt, so geht  
das mit dem Wasser Terpenthinöl über, und das mit dem

Harz in der Retorte zurückbleibende Wasser ist sauer und enthält, wie Unverdorben schon längst gezeigt hat, Bernsteinsäure.

Wird das, vom Wasser befreite zurückgebliebene Harz mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so bleibt ein pulverförmiges, indifferentes Harz ungelöst zurück. Es wird eben so wenig von Petroleum oder Alkali aufgenommen, und unterscheidet sich von dem indifferenten Harz im venetianischen Terpenthin dadurch, daß letzteres von Alkohol aufgelöst wird.

Wird der Alkohol von der Lösung abgedunstet und das zurückbleibende Harz mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, in Wasser gelöst, gekocht, bis die Flüssigkeit ziemlich concentrirt ist, so erhält man, nachdem man die erkaltete Mutterlauge abgegossen hat, ein Harzkali ungelöst zurück. Wird dieses mit seinem 25- bis 30fachen Volumen Wassers angerührt, und so einige Zeit stehen gelassen, so setzt es eine Menge Krystalle ab, die sich mit Wasser abwaschen lassen. Sie sind das Abietin. Durch Wiederauflösen in Alkohol wird es regelmäßiger krystallisirt erhalten, und bildet dann Nadeln, die aus vierseitigen, fast rechtwinkligen, sehr verlängerten Pyramiden bestehen. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, und ist so leicht schmelzbar, daß es schon in der Sommerwärme erweicht und zusammenbackt, und noch weit unter  $+100^{\circ}$  zu einem klaren, farblosen Oele schmilzt. Nach dem Erkalten ist es undurchsichtig, weiß und krystallinisch. Von Alkohol von 0,833 spec. Gewicht wird es im Kochen in allen Verhältnissen aufgelöst. Es löst sich ferner in Alkohol, Aether, Petroleum und concentrirter Essigsäure, und ist aus allen diesen mehr oder weniger regelmäßig

krystallisirt zu erhalten. Von Alkali wird es nicht im Mindesten angegriffen, selbst nicht bei mehrmonatlicher Berührung damit.

Was Caillet Acide abietique nennt, ist so deutlich ein Gemenge von Unverdorben's Pininsäure und Silvinsäure, daß ich hier nichts weiter darüber anführe.

Die Resultate der Analyse der Terpenthinarten sind folgende:

	<i>Abies pectinata.</i>	<i>A. excelsa.</i>
Flüchtiges Oel . . . . .	33,50	32,00
Acide abietique . . . . .	46,39	45,37
Abietin . . . . .	10,85	11,47
Indifferentes Harz (Resinule)	6,20	7,42
Extract und Bernsteinsäure .	0,85	1,22
Verlust, meist flüchtiges Oel	2,21	2,52.

Heeren \*) hat den Farbstoff aus Lichen *Roccella* untersucht, und dabei, gleichwie Robiquet, bei Untersuchung von *Variolaria dealbata* (Jahresb. 1831, p. 203.) gefunden, daß der Farbstoff nicht schon in der Flechte enthalten ist, sondern sich erst durch gemeinschaftliche Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf einen anderen Bestandtheil der Flechte, der nicht gefärbt, aber von ganz anderer Natur als der in der *Variolaria* ist, bildet. Heeren nennt diesen Bestandtheil *Erythrin*. Es läßt sich mit Weingeist und mit Ammoniak ausziehen. Mit letzterem geht es am besten, und ich werde daher hier diese letztere Bereitungsart anführen. Man übergießt das permablene Moos mit wenig ganz concentrirtem, aber kaltem kaustischen Ammoniak, knetet es damit einige Zeit lang recht gut durch, verdünnt die erhaltene stöbliche Auflösung mit kaltem Wasser, seihet die

*Farbstoffe.*  
Flechtenroth  
aus Lichen  
*Roccella*.

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 313.

Flüssigkeit ab, und vermischt sie mit aufgelöstem Chlorcalcium, wodurch roccellsaure Kalkerde gefällt wird. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt und ist nun rothgelb; sie wird mit Salzsäure vermischt, bis sie einen geringen Ueberschuß davon bekommen hat, wobei sich alsdann das Erythrin in Gestalt einer halbdurchsichtigen, schwachgelben Gallerte abscheidet. Das Gemische wird bis zum Kochen erhitzt, wodurch sich das Erythrin wieder auflöst und nachher beim Erkalten in Pulverform abscheidet. Es ist nicht ganz farblos, und wird daher wieder in lauem Weingeiste aufgelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt; die davon abfiltrirte Auflösung wird nachher mit dem anderthalbfachen Volumen kochenden Wassers vermischt und zum Erkalten hingestellt, wobei das Erythrin farblos niederfällt.

Das Erythrin ist ein feines Pulver, öfters mit einem Stich in's Rothe, was ihm jedoch nicht eigen thümlich, sondern wovon es nur schwierig zu trennen ist. Hat man es einmal weiß erhalten, so bleibt es nachher farblos. Es hat weder Geruch noch Geschmack. Etwas über  $+100^{\circ}$  schmilzt es zu einer dickflüssigen, durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten wieder hart und spröde wird. Bei einer höheren Temperatur bläht es sich auf, indem sich ein Theil unverändert sublimirt, und ein anderer verkohlt. Dabei entsteht kein Ammoniak. Das Erythrin enthält keinen Stickstoff. In offenem Feuer brennt es wie ein Harz. Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht aufgelöst, und von kochend heissem bedarf es 170 Th. In dem Maasse, als die Auflösung erkaltet, fällt es wieder nieder. Von 89 procentigem Alkohol braucht es im Kochen 2,29 und bei  $+12^{\circ}$  22,5 Theile. Die kochendheisse Auflösung geseht beim Erkalten. Von Aether wird es

aufgelöst, und von Terpenthinöl nur wenig. Schwefelsäure löst dasselbe auf, und Wasser schlägt es wieder nieder; allein alsdann kann es Flechtenroth mehr bilden. Von Salpetersäure wird es zersetzt. Salzsäure wirkt selbst im Kochen darauf. Kochendheisse Essigsäure löst es ziemlich auf, und läßt es beim Erkalten wieder nieder. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es zu einer klaren Flüssigkeit aufgenommen, aus der es durch Säuren wieder gefällt wird. Auch Ammoniak wird es aufgelöst; die Auflösung bleibt beim Verdunsten auf einem flachen Gefäße als Ammoniakfreies Erythrin ab.

Inzwischen wirken die Alkalien sehr kräftig darauf und zersetzen es durch anhaltendere Verweilung.

Wird es bei Ausschluss der Luft mit Ammoniak selbst kohlensaurem Ammoniak, gekocht, so verwandelt es sich in eine bittere, extractartige Substanz, das Erythrinbitter, verwandelt. In Betreff desselben gehe ich auf die Abhandlung, und verweile hier nicht bei der Hauptsache, nämlich bei der Bildung des Flechtenroths. Um es in dasselbe zu verwandeln, übergießt man in einem weiten, langhalsigen Gefäße 1 Th. Erythrin mit 20 Th. Wasser, und etwas kaustisches Ammoniak hinzu; hierdurch erfolgt eine vollkommen farblose Auflösung, die man auf einen warmen Ofen stellt. Schon nach 10 Minuten fängt sie an braun zu werden, und nach 24 Stunden, nachdem man sie von Zeit zu Zeit umgeschüttelt hat, ist sie weinroth geworden. Ganz dasselbe geschieht auch mit dem Erythrinbitter, so daß es aussieht, als bilde sich immer erst dieses, und nachher das Flechtenroth.

Die weinrothe Flüssigkeit enthält nun 3 verschiedene Stoffe, nämlich: a) Flechtenroth, b) eine

eigene gelbliche Substanz, und c) eine weinrothe Materie, die sich in Flechtenroth verwandeln läßt. Die Flüssigkeit wird abgedampft, bis sie unklar zu werden anfängt, und alsdann kohlensaures Ammoniak in fester Form zugesetzt, so lange sich noch durch dessen Auflösung ein Niederschlag bildet; dieser entsteht auch durch Kochsalz, Salmiak und andere Salze.

Der Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Flechtenroth mit der gelben Substanz, die sich nicht eher durch Ammoniak trennen lassen, als bis sie erst in Alkohol aufgelöst waren, welcher damit eine carmoisinrothe Flüssigkeit bildet. Dieselbe wird wieder eingetrocknet, und nun löst Ammoniak das Flechtenroth mit Hinterlassung der gelben Substanz auf. Den Farbstoff erhält man durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung. So dargestellt, hat er eine dunkelrothe, etwas in's Violette spielende Farbe. In Wasser ist er schwerlöslich. Alkohol löst ihn mit einer feurigen, carmoisinrothen Farbe auf, und läßt ihn nach dem Abdampfen mit derselben Farbe und glänzend zurück, so daß er in reflectirtem Licht in gewisser Richtung einen rothgelben Metallglanz zeigt. In Aether ist er unlöslich; allein Alkalien lösen denselben mit einer prächtig violetten Farbe auf. Säuren schlagen ihn daraus als ein feines, feurig carmoisinrothes Pulver nieder. Von Schwefelwasserstoff wird er gebleicht, aber bei Verdunstung oder Sättigung des Gases kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

In Betreff der gelben und der weinrothen Substanz verweise ich auf die Abhandlung.

Heeren bemerkt, daß das Erythrin durch Kochen mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise verändert werde, und daß, wenn man aus dem

Moos das Erythrin durch längeres Kochen mit Alkohol auszuziehen versuche, man eine Substanz von anderen Eigenschaften bekomme, die er *Pseudoerythrin* nennt. Diese Substanz ist krystallinisch, und bildet nicht selten große, wiewohl dünne Blättchen. In Wasser ist sie wenig löslich, in Weingeist leicht löslich. Für sich schmilzt sie bei  $+120^{\circ}$ , aber in Wasser schmilzt sie schon bei Siedhitze. Von den Alkalien wird sie in Flechtenroth verwandelt, aber viel langsamer als das Erythrin. Sie besteht nach Liebig aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,810	20	61,5
Wasserstoff	6,334	25	6,3
Sauerstoff	32,856	8	32,2.

Bei einer Untersuchung von Lichen Tartareus fand Heeren eine dem Erythrin analoge, aber keineswegs damit identische Substanz, die auch in Ammoniak viel schwerlöslicher ist, als die aus Lichen Rocella.

Buchner \*) hat den rothen Farbstoff aus *Hypericum perforatum* untersucht. Um ihn darzustellen, zieht man die Blüthen zuerst mit Wasser und darauf mit wasserhaltigem Weingeist aus, trocknet sie und übergießt sie nun mit Aether, welcher den rothen Farbstoff auszieht. Nach dem Verdunsten desselben bleibt er als eine blutrothe, etwas weiche Masse von Hypericum-Geruch und scharfem Geschmack zurück. Er schmilzt unter  $100^{\circ}$ , entzündet sich und brennt unter Zurücklassung einer schwerverbrennlichen Kohle; gibt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, desglei-

rother Farbstoff in *Hypericum perforatum*.

\*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 217.



chen in fettem Oel, wenn er zuvor alles Wasser verloren hat. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Die Alkalien verbinden sich damit und färben ihn grün.

#### Luteolin.

Chevreul \*) hat aus *Reseda luteola* einen gelben Farbstoff abgeschieden, den er *Lutcolin* nennt. Er ist flüchtig und sublimirt sich in Nadeln; die längeren sind durchsichtig, blafs gelb; die kleineren, dichter vereinigten sind dunkler gelb und haben ein sammtartiges Ansehen. In Wasser ist das Luteolin löslich; die Auflösung ist wenig gefärbt, gibt aber auf Seide und Wolle, die mit Alaun gebeizt sind, eine schöne jonquillegelbe Farbe. Auch in Alkohol und Aether ist es mit gelber Farbe löslich. Mit Säuren ist es verbindbar. Mit Kali gibt es eine goldgelbe Verbindung, die durch den Sauerstoff der Luft allmählig verändert wird. Durch doppelte Zersetzung läßt er sich auf andere Basen übertragen.

#### Morin.

Auch aus *Morus tinctoria* erhielt Chevreul einen krystallisirenden gelben Farbstoff, den er *Morin* nennt. In Wasser ist er löslicher als das Luteolin, und seine Auflösung oxydirt sich in der Luft und wird orangeroth.

#### Amygdalin.

Robiquet und Boutron-Charlard \*\*) haben in den bitteren Mandeln eine eigene krystallisirende Substanz gefunden, die sie *Amygdalin* nennen. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Nachdem man zuerst das fette Oel ausgepresst und die letzten Antheile davon durch Aether ausgezogen hat, kocht man die Masse 4 mal nach einander mit Al-

\*) Journal de Chimie med. VI. 157.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 359.

al aus \*), welcher Alles aufnimmt, was dieses Lösungsmittel aufzunehmen vermag. Aus der ersten Abkochung setzt sich beim Erkalten eine Portion Amygdalin als krystallisirte Masse ab. Die Alkoholung wird im Wasserbad zur Dicke eines Syrups concentrirt, und dieser in ein hohes und schmales abschließbares Glas gegossen, worin er mit 5- bis 6 Theilen Volumen Aether geschüttelt wird. In der Ruhe scheidet sich die Masse in 3 Schichten, von denen die oberste eine Lösung eines gelblichen Harzes in Aether, die zweite musig ist, und fast wie eine Masse von Kreide aussieht, und die dritte, untere einen braunen, dicken Syrup bildet, der eine concentrirte Auflösung eines syrupartigen Zuckers ist. Nachdem man diese Schichten von einander getrennt hat, legt man die kreideartige auf Löschpapier, wäscht darauf die Masse in kochendem Alkohol, und setzt sich das Amygdalin, theils beim Erkalten, theils beim Verdunsten, in kleinen weißen, glänzenden Krystallnadeln absetzt. Die in der Abhandlung angegebenen Eigenschaften desselben sind: Es schmeckt anfänglich süßlich, hintennach bitter, mit andern bitteren Mandeln eigenthümlichen Bitterkeit. Es ist geruchlos, nicht flüchtig, wird in trocknem Zustande nicht von wasserfreiem Chlorgas verändert, wohl aber, wenn Wasser mitwirkend ist; mit kautischem Kali entwickelt es beim Erwärmen Ammoniak, allein aus dem Alkali läßt sich hernach nichts durch Säuren niederschlagen. Salpetersäure oxydirt dasselbe, und man erhält ein wenig Benzoesäure, aber keine Oxalsäure. Daß es in Aether unlöslich und in Alkohol löslich sei, sieht man aus

\*) Weder die Menge noch Gradzahl des Alkohols sind an-

der Bereitungsweise, und dafs es in Wasser löslich sein müsse, läfst sich daraus schliessen, dafs es die Verfasser anfangs für Mannazucker hielten. Nach Henry d. J. und Plisson besteht es aus:

		Atome.
Kohlenstoff	58,5616	19
Wasserstoff	7,0857	28
Stickstoff	3,6288	1
Sauerstoff	30,7238	7
	<hr/> 99,9999.	

Robiquet und Boutron bezweifeln aber die Richtigkeit dieser Analyse, da sie, im Vergleich mit der Menge Ammoniak, die Alkali mit dem Amygdalin entwickelt, zu wenig Stickstoff gegeben habe.

Sie vermuthen, dafs durch die Mitwirkung irgend einer Substanz, die ihnen bei dieser Untersuchung entgangen sei, das Amygdalin vom Wasser in Bittermandelöl verwandelt werde, weil a) das Amygdalin nicht in den süssen Mandeln enthalten sei; b) weil, nachdem es mit Alkohol aus den bitteren Mandeln ausgezogen sei, man daraus kein Oel mehr erhalte; c) weil es, gleich dem Oel, den eigenthümlichen Geschmack der bitteren Mandeln habe, und d) weil beide mit Salpetersäure Benzoësäure geben, wiewohl das Amygdalin weniger als das Oel. — Es ist wirklich zu beklagen, dafs eine Untersuchung von so interessanter Art, wie diese, nicht zu der Vollendung gebracht ist, die man gegründeterweise hätte erwarten dürfen.

**Salicin.**

Im Jahresb. 1830, p. 222., erwähnte ich, dafs Buchner in *Salix pentandra* eine eigene, nicht kry-  
stallisirende Substanz gefunden habe, die er Salicin nannte. Im Laufe des Jahres 1830 ist unter demselben Nahmen eine andere Substanz bekannt ge-

worden, entdeckt von Leroux \*) in *Salix Helix*, die in farblosen Krystallen erhalten wird, und nach den damit angestellten medicinischen Versuchen fast dieselbe fiebervertreibende Kraft wie die Chininsalze haben soll. Man scheint wohl vermuthet zu haben, daß Buchner's Salicin dasselbe sei, wie das von Leroux, nur noch nicht rein genug, um krystallisiren zu können; allein bis jetzt wollte es nicht glücken, aus *Salix pentandra* und mehreren anderen bei uns wachsenden Species dieses Genus jene Substanz darzustellen. Auch Braconnot machte in dieser Hinsicht vergebliche Versuche.

Leroux zog das Salicin auf folgende Weise aus: 4 Pfund trockne, zerstoßene Rinde wurden mit 15 Pfund Wasser, dem 4 Unzen kohlensaures Kali zugesetzt waren, gekocht; der filtrirten Flüssigkeit wurden 2 Pfund Bleiessig zugesetzt, filtrirt, das meiste Bleioxyd durch Schwefelsäure, und der Rest desselben durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die Essigsäure wurde durch kohlensauren Kalk gesättigt, die Auflösung filtrirt, abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, mit Knochenkohle gekocht, kochendheiß filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt, worauf das Salicin anschoß. Man sieht, wie höchst irrational dieser ganze Prozeß war. Leroux hielt die Krystalle für ein schwefelsaures Salz von Salicin; allein Gay-Lussac und Magendie wiesen das Irrige dieser Meinung nach, indem sie zeigten, daß das Salicin gar keine Salzbasis ist.

Unsere Kenntnisse von der Natur dieser Substanz verdanken wir hauptsächlich einer ganz vor-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 440.

trefflichen Arbeit, die Braconnot \*) darüber bekannt gemacht hat. Er fand das Salicin auch in der Rinde der Zitterpappel, woraus es in sehr bedeutender Menge erhalten werden kann. Der Grund, es darin aufzusuchen, war, dafs in Nordamerika *Populus tremuloïdes* als ein fiebertreibendes Mittel angewendet wird, und mit unserer gewöhnlichen Zitterpappel, *Populus tremula*, sehr grofse Aehnlichkeit hat. Aus dieser Rinde erhält man das Salicin auf folgende Art: Das Decoct der Rinde wird so lange mit essigsäurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; darauf wird filtrirt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Bleioxyd durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird alsdann abgedampft, zuletzt mit etwas Blutlaugenkohle gekocht und kochendheifs filtrirt, worauf beim Erkalten das Salicin krystallisirt. //

Das Salicin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, weissen Schuppen, die unter dem Microscop rechtwinklig und an den Seiten entkantet erscheinen. Wenn es aus einer sehr schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit anschiefst, so erhält man es in ziemlich grofsen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen. Zur Auflösung bedarf es 14 Th. Wasser von  $+17^{\circ}$ . In Alkohol löst es sich nicht besser auf. Von Essigsäure und Salzsäure wird es in gröfserer Menge aufgelöst als von Wasser; allein nach der freiwilligen Verdunstung schiefst das Salicin unverändert wieder an. Salpetersäure löst dasselbe schon in der Kälte auf, ohne besonders zersetzend darauf einzuwirken, und wenn die Säure mit einer Basis gesättigt wird, kann man es daraus wieder krystallisirt erhalten. Von etwas verdünnter Schwefelsäure wird

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 296.

das Salicin in ein feines, weißes Pulver verwandelt, welches in Alkohol löslich ist, und nach Verdunstung desselben daraus wieder pulverförmig erhalten wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin aufgelöst und zersetzt; es entsteht eine purpurrothe Auflösung, woraus Wasser eine rothe Substanz niederschlägt, die weder in reinem Wasser, noch Alkohol, noch Säuren oder Alkalien auflöslich ist.

In der Wärme wird das Salicin von Salpetersäure zersetzt; es entsteht viel Kohlenstickstoffsäure und sehr wenig Oxalsäure. Durch kochende Salzsäure wird es in denselben pulverförmigen Stoff, wie durch etwas verdünnte Schwefelsäure verwandelt. Mit Alkali verbindet sich das Salicin, die Verbindung krystallisirt nicht mehr; wird aber das Alkali gesättigt, so erhält man das Salicin unverändert wieder. Es fehlt ihm durchaus die Eigenschaft, Säuren oder Alkalien zu sättigen.

Nach einer von Pelouze und Jules Gay-Lussac \*) (Sohn des berühmten Chemikers) angestellten Analyse besteht das Salicin aus:

		Atome.
Kohlenstoff	55,491	2
Wasserstoff	8,184	4
Sauerstoff	36,325	1.

Braconnot fand, daß das Salicin ferner erhalten werden könne aus *Salix Helix*, *amygdalina*

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 220. Nach ihrer Angabe braucht das Salicin 18 Th. Wasser von  $+19^{\circ}$  zur Auflösung, und ist in kochendem in fast allen Verhältnissen löslich. In Aether und Terpenthinöl ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei etwas über  $+100^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, wird es gelb und spröde wie Harz.

und fissa. Aber aus den Species: alba, triandra, fragilis, viminalis, capræa, babylonica, bicolor, incana, daphnoïdes und russiliana, erhielt er es nicht. Unter den Populusarten wurde es in tremula, alba und graeca gefunden, aber nicht in angulosa, nigra, virginica, monilifera, grandiculata, fastigiata und balsamea.

Auch Peschier \*) hat Versuche über das Salicin bekannt gemacht, welches er für eine Basis hält, und erwähnt seiner Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Salzsäure. Ich verweise nur auf die Abhandlung, da die Resultate wahrscheinlich auf einem Irrthum beruhen.

In seiner Arbeit über die Zitterpappel - Rinde führt Braconnot noch zwei andere Substanzen an, von denen die eine neu ist, die andere aber längst bekannt, nur in der französischen Chemie noch mit keinem bestimmten Namen belegt gewesen zu sein scheint. Die erstere derselben nennt er Populin, die zweite Corticin.

#### Populin.

Das *Populin* wird aus der von Schwefelsäure sauren Flüssigkeit erhalten, woraus sich das Salicin abgesetzt hat; indem man nämlich die Säure mit kohlsaurem Kali sättigt, fällt das Populin nieder, welches man auf ein Filtrum nimmt, mit etwas kaltem Wasser auswäscht, in kochendem auflöst und kochendheiss filtrirt; beim Erkalten setzt es sich in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen ab.

Man kann es auch aus dem Laub der Zitterpappel erhalten, und zwar in grösserer Menge. Das Laub wird mit Wasser gekocht, das Decoct mit essigsaurem Blei gefällt, das überschüssige Blei durch

---

\*) Journal de Ch. médic. VI. 651.

Schwefelwasserstoff abgeschieden, und die Flüssigkeit zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft. Beim Erkalten setzt sich daraus das Populin in Gestalt eines voluminösen Niederschlags ab, aus dem die Flüssigkeit auspresst. Die ausgepresste Masse wird in dem 160fachen Gewicht kochenden Wassers aufgelöst, etwas Knochenkohle zugesetzt, eine Zeit lang gekocht, und die Flüssigkeit kochend filtrirt, worauf sie beim Erkalten Populin in Masse absetzt.

Das Populin ist farblos, leicht, weich und voluminös, von süßem Lakrizgeschmack, und braucht 10 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Die Auflösung fällt nicht die Metallsalze; wird sie mit Kochsalz gesättigt, so krystallisirt die darin enthaltene Menge Populin heraus. Es ist in 70 Th. kochenden Wassers löslich. Auch ist es in kochendem Alkohol viel löslicher als in kaltem, so daß die durch Wärme gemachte Auflösung beim Erkalten ausfällt. Von verdünnten kalten Säuren wird es in größerer Menge aufgelöst, als von Wasser. Aus der Auflösung in Essigsäure wird es von Wasser gefällt; aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure von Alkali. Concentrirtere Säuren wirken auf genau so, wie auf Salicin, und es entsteht derselbe weißse, pulverförmige und derselbe rothliche Stoff, wie von Salicin. Mit Salpetersäure entsteht Kohlenstickstoffsäure, aber keine Oxalsäure.

Beim Erhitzen schmilzt das Populin zu einem dicken Liquidum; später entzündet es sich und brennt mit Flamme und einem eigenen aromatischen Geruch. Bei der trockenen Destillation gibt es ein Oel, welches gesteht und krystallisirt, und ein Oel von Persicogeruch, und aus Krystallen von Benzoësäure besteht.



In Betracht dieser beiden Destillationsproducte vergleicht Braconnot das Populin mit dem Amygdalin. Er berichtet ferner, daß er bei einem Versuche, aus dem Pappeldecoct Salicin zu erhalten, dasselbe mit Kalkmilch vermischt und einige Zeit darauf filtrirt, mit Bleizucker gefällt, und das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen habe; das Salicin sei, wie bei der andern Methode, herauskrystallisirt; allein aus der alkalischen Mutterlauge habe Schwefelsäure Benzoësäure niedergeschlagen, die auf andere Weise nicht erhalten werde, und wovon auch im Decoct keine Spur zu entdecken gewesen sei. — Es ist sehr möglich, daß sowohl das Amygdalin als das Populin Benzoësäure-Verbindungen sind, von analoger Art wie die starren Aetherarten, die durch Reagentien und Wärme auf mannigfaltige Weise modificirt werden können.

#### Corticin.

Das *Corticin* ist in dem Alkohol-Decoct der Zitterpappelrinde enthalten, und wird von Braconnot für identisch mit dem rothen Farbstoff der China gehalten, welcher der Absatz des Chinagerbstoffs ist, und wornach es also wahrscheinlich wird, daß das Corticin nichts Anderes als ein in der Rinde gebildeter Absatz vom Gerbstoff und Extractivstoff ist.

#### Columbin.

Wittstock \*) hat in der Columbowurzel eine krystallisirende Substanz entdeckt, die er *Columbin* nennt. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Columbowurzel wird mit Alkohol von 0,835 ausgekocht und die Auflösung im Wasserbad bis zu  $\frac{1}{2}$  abdestillirt; dieser Rückstand setzt nach einigen Tagen das Columbin in gelbbraunen Krystallen ab. Man spült sie mit Wasser ab und löst sie wieder in kochendem Alkohol auf, dem man etwas Bein-

schwarz

\*) Poggendorff's Annal., XIX. 298.

**schwarz** zusetzt; worauf das Columbin in farblosen, vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschiefst \*). Man kann es schon aus einigen Drachmen der Wurzel erhalten, wenn man sie mit Aether extrahirt, und die Auflösung freiwillig verdunsten läßt.

Das Columbin besitzt keinen Geruch, aber einen äußerst bitteren Geschmack; es ist weder sauer noch basisch. Es schmilzt wie Wachs, und wird bei der Destillation wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen zerstört, ohne Ammoniak zu geben. Es verbrennt ohne Rückstand. In der Kälte wird es sowohl von Wasser als Alkohol und Aether nur sehr wenig gelöst; im Kochen löst Alkohol zwischen  $\frac{1}{30}$  und  $\frac{1}{40}$  seines Gewichts davon auf. Auch ist es in flüchtigen Oelen löslich. Essigsäure ist sein bestes Lösungsmittel; beim Verdunsten der Säure schiefst es sehr regelmäfsig an. Dieß ist ein gutes Reinigungsmittel, wenn das Columbin aus Aether oder Alkohol durch Fett verunreinigt erhalten wird. Schwefelsäure färbt dasselbe zuerst gelb und alsdann dunkelroth, indem sie es auflöst. Wasser schlägt aus der Säure eine rostgelbe Substanz nieder. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. löst dasselbe auf, ohne bedeutend zersetzend darauf zu wirken. Von kaustischem Alkali wird es aufgelöst, und von Säuren daraus wieder niedergeschlagen.

Da diese Substanz wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil der Columbowurzel ausmacht, so ist es von Wichtigkeit, denselben vollständig ausziehen zu können. Wird die Flüssigkeit, woraus das Columbin krystallisirt ist, gemengt mit Knochen-

---

\*) Eine Beschreibung der Krystallform hat Gust. Rose geliefert (Poggend. Annalen XIX. 441.).

kohle. und Glaspulver, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und dieser halb pulverförmige Rückstand mit Aether extrahirt, so hinterläßt dieser nach dem Abdestilliren eine aus Columbin und Fett bestehende Masse, aus der sich ersteres durch Essigsäure ausziehen läßt. 16 Unzen Wurzel gaben 1 Drachme Columbin. Nach Liébig besteht dasselbe aus Kohlenstoff 66,36, Wasserstoff 6,17, und Sauerstoff 27,47 =  $7\text{CH} + \text{O}$ .

**Cinin.**

Unabhängig von einander haben Kahler und Alms \*) im Semen Cinae eine krystallisirbare Substanz entdeckt, die man *Cinin* nennen könnte. Alms erhielt dasselbe krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke concentrirten Alkohol-Auflösung vom Saamen, und Kahler erhielt es, nebst Fett, in dem nach Verdunstung der Aetherlösung bleibenden Rückstand. Durch Auflösung in, mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol von 0,0896 wurde es rein von Fett, und in sternförmig vereinigten, durchsichtigen, seideglänzenden, gelblichen Nadeln erhalten. Es hat weder Geruch noch besonderen Geschmack; beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen, öartigen Masse, und sieht nach dem Erkalten wie Bernstein aus. Es verbrennt mit Flamme. Von Wasser wird es nicht aufgelöst; dagegen aber von Aether und Alkohol, und diese Auflösungen schmecken bitter. Auch in Terpenthinöl ist es löslich, nicht aber in fetten Oelen. Bei gelinder Wärme wird es von verdünnten Säuren aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Mit Hülfe von Wärme ist es in kautischem Ammoniak löslich; nicht in den fixen Alkalien.

**Arthanatin.**

In den Wurzeln von *Cyclamen europaeum* und

---

\*) Brandes Archiv. XXXIV. 318.

*Ascula veris* hat Saladin \*) eine krystallinische Substanz entdeckt, die er *Arthanatin* nennt. Auf folgende Weise ward es erhalten: das Wasserextract der Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* wird mit Alkohol gekocht, der, nachdem er theilweise abdestillirt und darauf freiwillig verdunstet ist, das Arthanatin in Gestalt vieler kleiner, weißer, krystallinischer Punkte absetzt. Diese Substanz braucht 1 Th. Wassers zur Auflösung, ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Die Alkohol-Lösung schmeckt bitter, und gibt weder saure noch basische Reactionen. Sie wird sowohl von Wasser als Aether gelöst. Galläpfelinfusion fällt dieselbe vollständig aus. Von Schwefelsäure wird das Arthanatin roth, Salpetersäure gibt es Oxalsäure, und von Pflanzenkohle wird es leichter aufgelöst als von Wasser.

Ueber die Bildung des Asparagins oder Althäins hat Wittstock \*\*) Untersuchungen angestellt. Zieht man, nach ihm, die Wurzel der Althawurzel mit Alkohol und darauf mit Wasser aus, so erhält man kein Asparagin, weder im Alkohol, noch im Wasser. Eben so wenig kann es erhalten werden, wenn die Infusion mit Kalkwasser gemacht, welche während des Verdunstens entstandene Säure Zeit zu Zeit mit Kalkwasser abgestumpft wird; sondern nur dann, wenn man die wässrige Infusion während der Behandlung von selbst sich säuern läßt, wobei ihrer Concentration in bedeutendem Maasse zugenommen findet. Wittstock bekam weit mehr Asparagin, als seine Vorgänger, wenn er die Mutterlauge, nachdem es sich abgesetzt hatte, in Wasser

Asparagin.

\*) Journal de Ch. med. VI. 418.

\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 346.

löste, mit Bleizucker ausfällte, vom Blei zuerst mit Schwefelsäure, und zuletzt mit Schwefelwasserstoff befreite und zur Syrupsconsistenz abdampfte, wobei die anfänglich eingetretene Weingährung unterbrochen wurde. Der Syrup gestand gänzlich zu einer Masse von Krystallen, die sich mittelst Alkohols vom Wasserextract trennen ließen und Asparagin in Menge gaben. Ausser Asparagin bekam Wittstock noch eine andere weisse, krystallinische Substanz, dieselbe, die Plisson Asparagine amorphe und translucide nannte, und in die, nach ihm, das Asparagin durch Kochen mit Wasser und Magnesia verwandelt wird. Diese Substanz war ganz einfach aspartinsäure Talkerde.

Da Wittstock bei seinen Versuchen in der Althäwurzel Zucker, Schleim, Pflanzenleim u. a. fand, so vermuthet er, daß das Asparagin ein Product der bei der Analyse statt findenden gegenseitigen Wirkung dieser Substanzen auf einander, und nicht ein Educt sei, und er hält es namentlich für wahrscheinlich, daß es aspartinsäures Ammoniak sei, in welches es von Alkali zersetzt werde, wenn es auch Plisson nicht glückte, dasselbe aus Ammoniak und dieser Säure darzustellen. Wittstock bemerkt, daß er mit Versuchen zur näheren Ausmittlung dieses Gegenstandes beschäftigt sei.

Eine hiermit in nahem Zusammenhang stehende Arbeit ist eine von Henry d. J. und Plisson bekannt gemachte Monographie des Asparagins \*). Das Bemerkenswerthe darin ist, daß sowohl Schwefelsäure als Kali das Asparagin in Ammoniak und Aspartinsäure verwandeln, ohne daß dabei ein anderer, neu gebildeter Körper zu entdecken wäre.

---

\*) Journal de Pharm. XVI. 713.

Geschieht die Auflösung in der Kälte, so kann das Asparagin noch durch eine Säure niedergeschlagen werden; geschieht sie aber in der Wärme, oder wird sie einige Zeit stehen gelassen, so erhält man nur Aspartinsäure. Dieß stimmt zwar mit Wittstock's Ansicht überein; allein da sie fanden, daß sich auch Ammoniak wie Kali verhält, indem beim Erhitzen damit das Asparagin zerstört wird, so möchte es fast scheinen, als bestände zwischen Asparagin und aspartinsaurem Ammoniak ein analoger Unterschied, wie zwischen cyansaurem Ammoniak und Harnstoff, als enthielten nämlich beide dieselben Bestandtheile in gleichen relativen Quantitäten, aber auf andere Weise verbunden.

Nach ihnen hat das Asparagin folgende Zusammensetzung:

		Atome.
Kohlenstoff	38,3853	6
Wasserstoff	6,2398	12
Stickstoff	22,4627	3
Sauerstoff	34,4135	4
	<hr/> 101,5013.	

Vergleicht man mit diesen Angaben ihre p. 227. angeführte Analyse der Aspartinsäure, so ergibt sich offenbar, daß entweder jene oder diese Analyse sehr unrichtig sein müsse; denn nachdem sich das Asparagin durch Ammoniakverlust in Aspartinsäure verwandelt hätte, würde diese dessen ungeachtet weniger Kohlenstoff als das Asparagin enthalten, und ein angenommener Zuschuß von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniß wie im Wasser, würde nicht auf eine so genügende Weise zur Erklärung ausreichen, daß daraus eine Annäherung zu den bei der Analyse gefundenen Zahlen hervorginge.

Coloquinten-  
bitter.

Herberger \*) gibt eine neue Methode an, wie aus den Coloquinten der bittere Stoff reiner, als man ihn bisher erhielt, darzustellen sei. Das Wasserextract von Coloquinten wird mit Alkohol ausgezogen, dieser abdestillirt, und der Rückstand in vielem und etwas lauem (nicht kochend heißem) Wasser aufgelöst; die Flüssigkeit wird darauf filtrirt und mit neutralem essigsauren Blei gefällt. Der bittere Stoff bleibt in der Flüssigkeit und wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt und zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft. Durch Zusatz von etwas überschüssigem kaustischen Ammoniak wird der bittere Stoff in gelben Flocken niederschlagen; man befreit ihn durch Pressen von der Flüssigkeit, löst ihn in Alkohol und dampft zur Trockne ab. Der so erhaltene bittere Stoff hat im Ganzen dasselbe Ansehen und das äufsere Verhalten, wie der schon früher bekannte, nach Braconnot's Methode gereinigte; allein seine Auflösung wird nicht von Galläpfelinfusion gefällt, wie es mit dem nach des letzteren Methode bereiteten der Fall ist. Auch ist es klar, dafs, wenn der Bleizucker etwas ausfällt, und das Ammoniak etwas aufgelöst behält, was nicht Bitterstoff ist, die nach Herberger's Methode gereinigte Substanz reiner sein müsse.

Cathartin u.  
Cytisin.

Bei der Analyse von *Anagyris foetida*, *Cytisus alpinus* und *Coronilla varia* haben Peschier und Jacquemir \*\*) einen eigenen, bitteren, nicht krystallisirenden Stoff gefunden, der nach ihnen vollkommen identisch ist einerseits mit dem von Lassaigne und Feneulle in den Sennesblättern gefundenen, sogenannten Cathartin, und andererseits mit dem von

\*) Buchner's Repert. XXXV. 363.

\*\*) Journ. de Ch. med. VI. 65.

**Chevallier** und **Lassaigne** in *Cytisus Laburnum* gefundenen Stoff. Da diese Stoffe nicht krystallisiren, und im Allgemeinen extractartig, bitter und purgirend sind, so möchte es wohl gleich schwer sein zu entscheiden, ob sie identisch, oder ob sie von einander verschieden sind; auf jeden Fall wäre hierzu eine strengere Prüfung nöthig, als hier geschehen ist. Eben so will auch **Hubert** \*) gefunden haben, daß auch der Saft aus den Beeren von *Rhamnus catharticus* (*Succus spinæ cervinæ*) Cathartin enthalte.

In einigen giftigen Schwämmen (*Agaricus bulbosus* und *vernus*) hat **Le Tellier** den giftigen Stoff aufgesucht, und ohne ihn für sich darstellen zu können, hat er ihm den Namen **Amanitin** gegeben (nach **Persoon's** Namen für diese Schwämme, *Amanites*). So viel geht aus diesen Versuchen hervor, daß der giftige Stoff in Alkohol oder Aether unlöslich ist und von essigsaurem Blei nicht gefällt wird, daß der Schwamm Kalisalze enthält, und daß diese giftige Eigenschaften bekommen, wenn sie aus seinem Extract anschießen, ob aber in Folge mechanischer Einsaugung des Extracts, oder in Folge einer wirklichen chemischen Verbindung mit dem Gift, läßt sich aus den Versuchen nicht schließen. Als Reagens auf das Gift wandte er lebende Frösche an, in deren Zellgewebe eine Auflösung der zu prüfenden Substanz injicirt wurde, welche, wenn sie Gift enthielt, das Thier in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde tödtete.

**Gay-Lussac** \*\*) bemerkt, daß bei der Bildung von Oxalsäure, die statt findet, wenn Pflanzenstoffe mit Kalihydrat bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden Temperatur geschmolzen

**Amanitin.**

Zersetzung  
von Pflanzen-  
stoffen durch  
Schmelzen  
mit Kalihy-  
drat.

\*) Journ. de Ch. med. V.

\*\*) A. a. O. VI. 20.



werden (Jahresb. 1831, p. 183.) zugleich auch Wasser und Essigsäure gebildet werden.

Brandes \*) hat gezeigt, daß man aus Papierschnitzeln, so wie sie bei den Buchbindern in Menge abfallen, oxalsaures Kali, und daraus sehr vortheilhaft Oxalsäure gewinnen könne, wenn man die Papierschnitzeln in dem 8fachen Gewicht gewöhnlicher Seifensiederlauge eintränkt, damit eintrocknet, und dann zum Schmelzen bringt.

Winkler \*\*) hat untersucht, welche Producte entstehen, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Kalihydrat geschmolzen werden. Er fand, daß Pollenin von Lycopodium, so wie Strychnin und Morphin in diesem Falle die Entstehung einer Säure von ganz eigenthümlichen Characteren veranlassen. Man nimmt 2 Th. Lycopodium, 1 Th. trocknes Kalihydrat und 2 Th. Wasser, verdampft erst zur Trockne, und erhitzt dann so weit, daß die Masse gerade geschmolzen ist. Nach dem Erkalten ist sie gelbbraun und löst sich mit rothbrauner Farbe in Wasser. Die beim Schmelzen anfänglich ammoniakalisch riechende Masse besitzt nachher einen unangenehmen Geruch nach Bilsenkrautextract. Salpetersäure schlägt aus der Auflösung gelbbraune Flocken nieder, die nach dem Auswaschen und Trocknen einem hellgrauen Fett gleichen, und wie Fett schmelzen. Diese Substanz hat einen höchst widrigen, eigenthümlichen Geruch, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether, welche dieselbe nach dem Verdunsten in Gestalt eines dunkelgelben Oels zurücklassen. Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, nicht krystallinisch, dunkel

---

\*) Dessen Archiv. XXXII. 114.

\*\*) Buchner's Repert. XXXIV. 268.

rothbraun, in Alkohol unlöslich. Seine Auflösung wird von hineingeleitetem Kohlensäuregas nicht getrübt. Es enthält 56,8 Kali. Seine Auflösung gibt braune Niederschläge mit den Salzen von Eisenoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag enthält 82,895 Bleioxyd.

Mit Piperin und Kali scheint eine ähnliche Säure zu entstehen. Chinin zeigte ein ganz anderes Verhalten, verschieden nach ungleich starker Erhitzung, aber nicht genau genug untersucht. Bei allen diesen Versuchen wurde auch ein wenig Oxalsäure erhalten.

Tabarié \*) hat zur Prüfung des Weingeist-Weinmessen-gehalts in gegohrenen, nicht kohlensäurehaltigen Getränken eine recht sinnreiche Methode angegeben. In einem graduirten Gefäße kocht man das gegohrene Getränk so lange, bis aller Weingeist verjagt ist. Nach dem Erkalten verdünnt man es bis zu seinem ersten Volumen, und indem man sein specifisches Gewicht vor und nach der Operation vergleicht, findet man, durch Anwendung von Tabellen für das centesimale Alkoholometer, den Alkoholgehalt sehr genau. Das zu dieser Probe ausgedachte Instrument nennt Tabarié *Oenometer*.

Wackenroder \*\*) hat einige Biersorten analysirt. Beim Kochen gaben sie, nach ihm, Alkohol und Essigsäure ab, und ließen Flocken von Pflanzeneiweiß fallen. Aus dem eingetrockneten Rückstand zog Aether etwas Fett aus. Er bestand im Uebrigen aus Stärkegummi, welches von Jod nicht gebläut wurde, Extractivstoff aus dem Getreide und dem Hopfen, Aepfelsäure und phosphorsauren Sal-

*Gährungs-  
producte.  
Analyse von  
Bier.*

\*) Annal. de Chim. et de Phys. XLV, 222.

\*\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 356.

zen. Nach Verbrennung dieser Masse blieb  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  p. C. vom Gewicht des Biers Asche zurück, bestehend aus phosphorsaurem Kali und phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde.

Lichtenhainer Bier enthielt auf 100 Theile: 2,168 Alkohol, 0,048 Pflanzeneiweiß, 4,485 festen Rückstand, 92,299 Wasser mit ein wenig Essigsäure und Kohlensäure. Die Asche wog 0,240, und bestand aus Kalisalz 0,078 und Erdsalzen 0,162.

Jenaer Bier enthielt 2,080 Alkohol, 0,02 Pflanzeneiweiß, 7,155 Rückstand, 90,739 Wasser. Es gab 0,188 Asche, wovon 0,103 Kalisalz und 0,085 Erdsalze.

Erlanger Bier gab 3,018 Alkohol, 0,045 Eiweiß, 6,114 Rückstand, 90,793 Wasser und 0,189 Asche, wovon 0,118 Kalisalz und 0,071 Erdsalze.

Opium im  
Porter.

In einer Abhandlung über das Opium und seine Reagentien führt Andrew Ure \*) einen Umstand an, der die größte Aufmerksamkeit verdient, daß nämlich *derjenige Porter aus Londoner Brauereien, der aus England ausgeführt wird, Opium enthalte*. Die Versuche, auf die er diese Angabe stützt, haben ihn zu der Aeußerung veranlaßt: „It is difficult to resist the evidence thus disclosed of the presence of opium in genuine London porter“ \*\*). Der Beweis ist folgender: Aus Londoner brown stout erhält man mit essigsaurem Bleioxyd einen grau gefärbten Niederschlag, gleich stark aus dem ächten, wie aus dem mit Opiumtinctur versetzten; *werden diese Niederschläge mit Schwefelsäure*

\*) Journal of Science, Litterat. and Art. 1830. Jan. to March. p. 56. April to Juni. p. 373.

\*\*) Es ist schwer, dem so augenscheinlich dargelegten Beweis der Gegenwart von Opium in ächtem Londoner Porter zu widerstehen.

*zersetzt, so geben sie mit Eisenchlorid fast dieselbe rothbraune Farbe.* Dieser Beweis ist indessen unsicher, denn die rothbraune Farbe kann eher von Essigsäure verursacht werden, als von Mekonsäure, die eine schöne rothe Farbe gibt. Es ist mir nicht bekannt, welches Aufsehen diese Angabe in England gemacht haben mag; allein in dem nächsten Heft desselben Journals hat Ure folgende, die Angabe der ersten Abhandlung halb verneihende, und von der eben angegebenen wesentlich verschiedene Thatsache einfließen lassen: „Es war der durch Ammoniak in Porter erhaltene Niederschlag, *aus dem ich Morphin auszog, und mit Salpetersäure eine rothe Farbe bekam,* welcher Niederschlag aus Porter erhalten wurde, der von einem eminenten Londoner Brauer *exportirt* war; dagegen in Porter von einigen anderen großen Brauereien habe ich keine Spur von Morphin gefunden, woraus ich schliesse, daß diese Verfälschung keineswegs allgemein ist.“ Wiewohl diese verschiedenartigen Angaben sehr einem Versuche gleichen, durch eine dem Falle angepasste Entschuldigung von einer falschen Angabe zurückzukommen, die eben so wenig Vertrauen verdient, wie die Beschuldigung selbst, so kann dadurch doch keineswegs der Verdacht entfernt werden, den Ure ausserdem so positiv durch die Aeußerung bekräftigt, daß ein eminenter Londoner Porterbrauer den nach anderen Ländern exportirten Porter absichtlich mit Opium vergifte. So etwas kann für die Consumenten des exportirten Porters nicht gleichgültig sein, und muß auf die Consumption von allem exportirten Londoner Porter Einfluß haben; denn man würde sich vor dem verfälschten nur dadurch verwahren können, daß man allen Porter als solchen betrachtete. Eine Verfä-

schung von dieser Art zu offenbaren, ist sehr verdienstlich, allein zufolge eines nur unzureichend bestätigten Verdachts vor dem europäischen Publicum eine Angabe als sicher hinzustellen, die einen an sich löblichen und ehrlichen Industriezweig brandmarken und ihm schaden kann, wäre ein Verbrechen, dessen sich wohl schwerlich ein Mann von Ure's Ruf zu Schulden kommen lassen möchte. Irrthümer von dieser Art sind von weit wichtigeren Folgen, als z. B. der, daß Ure in derselben Abhandlung den durch Ammoniak in Porter bewirkten Niederschlag als hauptsächlich aus einer Form von Hordein bestehend betrachtet, während es doch bekannt ist, daß Ammoniak aus allem Malzbier ein durch etwas Extractivstoff braun gefärbtes Gemenge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Ammoniakalk fällt \*).

Wein.

Bo u'ls \*\*) führt an, daß man in einigen Weidländern die rothe Farbe des Weins mit etwas Indigo, vermuthlich löslichem Indigblau, zu erhöhen pflege. Diefes entdeckt man dadurch, daß die Farbe von Alkali grünblau wird; jedoch hat man dabei zu beachten, daß, wenn man zu einem Wein, der mit Alkali grün wird, zuvor eine Säure, selbst nur Alaun, und darauf Alkali zumischt, die Farbe violett und nicht grün wird. Auch gibt man an, daß man an einigen Orten, damit sich der Wein besser halte, auf 500 Th. Trauben, die ausgepresst werden, 1 Th. Gyps zusetzt. Der Gyps zersetzt sich dabei nicht mit der Länge der Zeit, wie es in den mit organischen Stoffen versetzten Mineralwassern der Fall ist.

---

\*) Vergl. m. Lehrbuch der Chemie Th. III. p. 957.

\*\*) Journal de Chim. med. VI. 366.

**François \*)** hat gezeigt, daß das Langwerden des Weins von einer Portion aufgelösten Pflanzeneleims, der sich absetzt, herrührt. Durch Zusatz einer kleinen Menge Galläpfel- oder Eichenrinde-Extracts kann ihm abgeholfen werden; man beugt ihm entweder vor, indem man es nach der Weinbereitung während der Klärung, ehe der Wein auf Flaschen gefüllt wird, zusetzt, und alsdann mit Hausenblase klärt, oder man verbessert es dadurch, nachdem der Wein schon lang geworden ist. In letzterem Falle sind 10 bis 20 Gran trockenes Extract auf jede Flasche erforderlich. **Dubois**, von demselben Princip ausgehend, wendet in derselben Absicht unreife Vogelbeeren an.

Nach **Moldenhaur \*\*)** wird das Fuselöl aus Kartoffelbranntwein durch fein geriebenen Alaun (2 Pfund auf ein Oxhoft Branntwein) vollkommen entfernt; bei Getreidebranntwein aber glückt es nicht. **Hünefeld \*\*\*)** hat gefunden, daß mangansaures Kali, nach zweitägiger Einwirkung auf Branntwein, daraus vollkommen alles Fuselöl wegnahm. Von diesem Vorschlage hat **Meurer †)** mit Erfolg Anwendung gemacht: das mineralische Chamäleon wurde durch Schmelzen von 6 Unzen Salpeter mit 2 Unzen gewöhnlichem Braunstein gemacht, und zu 45 Maass Branntwein von 0,9 spec. Gewicht (oder 66 Procent) zugesetzt. Nach Verlauf von zwei Tagen wurde er destillirt und dadurch vollkommener rein erhalten, als sich durch eins der anderen bekannten Mittel, Kohle, Chlorkalk, Oel etc., bewirken läßt.

Reinigung  
von Kartoffelbranntwein.

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 154.

\*\*) Geiger's Magazin. XXXI. 222.

\*\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 139.

†) Pharmaceutisches Centralblatt. 1831. p. 63.

Salzsäure-  
äther, Chlor-  
äther.

In einer Arbeit, die Aufmerksamkeit verdient, die jedoch ohne Wiederholung und Bestätigung der Versuche nicht als entscheidend zu betrachten ist, sucht Morin \*) darzuthun, daß diejenige Aetherart, die durch Condensation von Chlorgas mit ölbildendem Gas entsteht, vollkommen dieselbe sei, welche man erhält, wenn Chlor bei 0° bis zur Sättigung in Alkohol eingeleitet, oder wenn gewöhnlicher Aether mit einem Ueberschuß von Chlor zersetzt wird. In allen Fällen gehe, nach seinen Versuchen, dasselbe vor sich, wie wenn Chlor auf ölbildendes Gas wirke, ohne daß es mit Wasser zu Aether oder Alkohol verbunden ist. Bekanntlich hat man aus den Untersuchungen über den Chloräther im Maximum von Chlorgehalt (das Oel aus Chlor und ölbildendem Gas) geschlossen, daß seine Zusammensetzung  $= \text{Cl} + \text{CH}^2$  sei. Nach Morin aber ist der Versuch, worauf sich diese Annahme gründet, daß sich nämlich die beiden Gase zu gleichen Volumen mit einander verdichten, in so fern unrichtig beurtheilt worden, als die Gase nicht in diesem Verhältniß mit einander verbunden bleiben, sondern daß die Hälfte des Chlors mit  $\frac{1}{4}$  vom Wasserstoff Salzsäure bilde, die sich abscheide, und daß sich das entsprechende Viertel Kohlenstoff mit der andern Hälfte des Chlors zu  $\text{C}\text{Cl}$  verbinde, der wiederum mit den nicht zersetzten  $\frac{3}{4}$  vom ölbildenden Gas in Verbindung trete. Dadurch entstehe die Verbindung  $= \text{C}\text{Cl} + 3\text{CH}$ . Seine Versuche mit Chlor und Alkohol und Aether bezwecken, für diese Fälle dieselbe Bildung von Salzsäure und in demselben relativen Verhältniß, wie bei der Vereinigung von Chlor mit dem Gase, nachzuweisen. Die angeführten Versuche sind nicht so

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 225.

scharf, daß sie überzeugend wären, und das Resultat scheint die Aetherarten der Salzbilder von der schönen Analogie mit den übrigen zu entfernen; inzwischen beweist letzterer Umstand nicht viel, und die Hauptsache bleibt immer, mit aller Sicherheit zu beweisen, daß bei diesen Aetherbildungen eine solche Theilung und Abscheidung von Salzsäure statt findet, wie sie Morin gefunden hat.

Ueber die Entladung der electrischen Säule durch Alkohol und eine dabei mögliche Aetherbildung, hat Lüdersdorff \*) verschiedene Versuche angestellt. Wasserfreier Alkohol gibt keine Spur von Aether, allein in dem von 0,809 spec. Gew. entstanden bei Anwendung von Platindräthen deutliche Spuren von Aether, der Essigäther zu sein schien. Bei Anwendung von oxydirbaren Dräthen und wasserhaltigerem Alkohol wurde nur das Wasser zersetzt und Metalloxyd gebildet. Mit Säuren versetzter Alkohol gab bei diesen Versuchen stets mehr oder weniger Aether.

Aetherbildung durch electrische Wirkung.

Ueber die Wirkung der Bromsäure und Chlorsäure auf Alkohol hat Serullas \*\*) Untersuchungen angestellt. Bekanntlich läßt sich die Auflösung beider Säuren in wasserhaltigem Alkohol durch freiwillige Verdunstung ohne gegenseitige Einwirkung concentriren. Concentrirte Bromsäure dagegen, mit wasserfreiem Alkohol vermischt, verwandelt denselben, wie Serullas fand, unter Wärme-Entwicklung und unter Freiwerden von Brom, in Essigäther. Die Einwirkung der Chlorsäure auf Alkohol war noch heftiger; derselbe wurde dadurch, unter Entwicklung von Chlor, in concentrirte Essigsäure verwandelt,

Wirkung der Bromsäure u. Chlorsäure auf Alkohol.

\*) Poggendorff's Annal. XIX. 77.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 203.



oder unter Verbrennung zerstört, wenn seine Menge gering war. Bei diesen Zersetzungen entstand keine Kohlensäure; der Alkohol verliert nur einen Antheil Wasserstoff und nimmt Sauerstoff auf. Auch der Aether wird von Chlorsäure in Essigsäure verwandelt.

**Cyanäther.** Liebig und Wöhler\*) haben eine Verbindung von Cyansäure mit Alkohol beschrieben, die sie Cyanäther nennen. Man erhält ihn, wenn man das Destillationsproduct der Cyanursäure (d. h. wasserhaltige Cyansäure) unmittelbar in wasserfreien Alkohol leitet, der sich damit bis zum Kochen erhitzt, wenn man ihn nicht künstlich abkühlt. Der Cyanäther schlägt sich als ein weißes, krystallinisches Pulver nieder. In kochendheißem Alkohol, so wie in einem Gemische von Alkohol und Aether, ist er ziemlich leicht auflöslich, und kann daraus in durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten werden. Dieser Aether besitzt weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Lackmus, ist in kaltem Wasser unauflöslich und nur schwierig in kochendem, woraus er beim Erkalten als ein moosartiges Netzwerk herauskrystallisirt. Von heisser Schwefelsäure und Salpetersäure scheint er ohne Veränderung aufgelöst zu werden. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In offener Luft stärker erhitzt, verflüchtigt er sich unverändert und condensirt sich in der Luft zu voluminösen, leichten, in der Luft herumfliegenden Flocken. Sein Dampf läßt sich anzünden und brennt als Flamme. Bei der Destillation in einer Retorte gibt der Cyanäther überdestillirenden Alkohol und zurückbleibende

Cya-

\*) Poggendorff's Annal. XX. 395.

Cyanursäure; in ihrer löslichen, krystallisirbaren Modification. Von heißem kaustischen Kali wird er in Alkohol und cyansaures (nicht cyanursaures) Kali zersetzt. Auch mit Aether und wasserhaltiger Cyansäure wird diese Verbindung erhalten. Nach ihrer Analyse besteht er aus: Cyansäure 51,628, Alkohol 34,864 und Wasser 13,508  $= \text{Cy} + \text{CH}^3\text{O} + \text{H}$ . Es ist klar, daß er auch betrachtet werden kann, als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol, oder von Cyanursäure, Aether und Wasser. In beiden Fällen sind darin 65,14 p. C. Cyanursäure enthalten, wie auch ziemlich nahe bei der trockenen Destillation dieses Aethers gefunden wurde.

Nach einer Analyse von Liebig \*) ist das schwefelsäurehaltige Weinöl, Serullas's Sulfate d'hydrogène carboné neutre (Jahresb. 1830, p. 252), ganz so zusammengesetzt, wie Serullas angibt, nämlich  $2\text{S} + 8\text{CH} + \text{H}$ , und enthält auf 100 Theile: ölbildendes Gas 38,598, Schwefelsäure 55,614 und Wasser 5,788. Die von Serullas bemerkte grüne Farbe zeigte sich bei Liebig's Versuchen nicht.

Serullas \*\*) hat die Bemerkung gemacht, daß weinschwefelsaurer Baryt, der über ein Jahr lang in einer verschlossenen Flasche stand, sich in fortwährender Zersetzung befand, und dabei in Schwefelsäure, schwefelsauren Baryt und freiwerdenden Aether zersetzt wurde. Diese Thatsache zeigt noch sicherer als eine der früheren, daß die Weinschwefelsäure nicht Unterschwefelsäure enthalten könne.

Ueber einen, unter den Destillationsproducten vom Rothbuchenholz (*Fagus sylvatica*) aufgefundenen

Weinöl

Weinschwefelsaurer Baryt

Destillationsproducte. Paraffin

\*) Poggendorff's Annal. XXI. 40.

\*\*) Journal de Ch. med. VI. 684.

nen neuen Körper hat Reichenbach \*) eine ausführliche und ganz vortreffliche Untersuchung mitgetheilt. Er nennt diesen Körper *Paraffin*, von *parum* und *affinis*, wegen des Mangels an Verwandtschaft, den er gegen die meisten Körper zeigt. Auf folgende Weise wird er dargestellt:

Bei der Destillation von Buchenholz erhält man in der Vorlage drei Flüssigkeits-Schichten, nämlich zu Oberst Brandöl, darunter Holzessig und Wasser, und zu Unterst ein zähes Gemische von Brandharz und Brandöl. Diese letztere Schicht wird für sich genommen und destillirt. Nachdem anfänglich das Brandöl übergegangen ist, fängt die Masse zuletzt an sich aufzublähen und stärkere Hitze zu erfordern; alsdann wechselt man die Vorlage und destillirt bis zu Ende. Man erhält eine mit glänzenden Krystallschuppen erfüllte, ölarartige Masse. Dieselbe wird in einem gleichen Volumen Alkohol von 0,835 aufgelöst, und alsdann, unter beständigem Umrühren, mit kleineren Antheilen desselben Alkohols vermischt, bis ungefähr noch 6- bis 8mal so viel hinzugegeben ist, während dessen sich die Auflösung mehr und mehr trübt. Das Oel besteht nämlich aus einer Auflösung von Paraffin in Brandöl, die sich mit wenigem Weingeist unzersetzt vermischen läßt, von mehr aber gefällt wird, indem sich das Oel mit dem Alkohol vereinigt, und das Paraffin sich niederschlägt. Dasselbe wird mit Alkohol abgewaschen, um es farblos oder fast farblos zu erhalten, und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, microscopischen Nadeln und Blättchen anschießt. Es ist weiß, glänzend, zart anzufühlen, geschmack- und geruchlos, von 0,87 spec.

---

\*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 436.

st, und knetbar. Es schmilzt bei  $+43^{\circ}.73$ ,  
 erhartet beim Erkalten zu einer glasartigen Masse  
 nicht krystallinischem Bruch; bei höherer Tem-  
 peratur lässt es sich überdestilliren. Es ist schwer  
 löslich, verbrennt aber mit klarer und leuch-  
 ter Flamme. Von Chlorgas wird es nicht an-  
 gefressen; im Schmelzen löst es in geringer Menge  
 Nickel und Phosphor auf; beim Zusammenschmelzen  
 mit Kalium wird es nicht zersetzt; auch wird  
 es weder von Säuren noch kaustischen Alkalien an-  
 gefressen. Von Aether wird es aufgelöst, der sein  
 Gewicht davon aufnimmt. 100 Th. was-  
 seriger Alkohol lösen im Kochen 3,45 Th. davon  
 und beim Erkalten scheidet es sich wieder  
 ab, dass die ganze Masse zu gestehen scheint.  
 100 Theiliger Alkohol behält bei  $+20^{\circ}$  nur  $\frac{1}{3}$  p. C.  
 Gewichts davon aufgelöst. In flüchtigen und  
 fetten Oelen ist es auflöslich, auch lässt es sich mit  
 Fett, Wachs, Walrath, Colophon zusammen-  
 mengen; nicht aber mit Naphthalin, Pech, Cam-  
 oder Benzoëharz. Reichenbach hält es für  
 möglich, dass dieser Körper künftig einmal zu Licht-  
 und als Basis zu Einsmierungen bei Frictionen  
 Anwendung finden werde. Er kann aus allen Holz-  
 arten erhalten werden, und keineswegs in so gerin-  
 ger Menge, dass nicht Methoden zu seiner vortheil-  
 haften Darstellung aufzufinden sein möchten.

Die Analyse dieses Körpers, in Betreff seiner  
 elementaren Bestandtheile, wird unstreitig in theo-  
 retischer Hinsicht sehr wichtige Resultate liefern.

Boullay d. J. \*) hat Versuche über den Mo-  
 der beschrieben, den er, nach der ebenfalls ge-  
 gebenen Benennung Ulmin, Acide ulmique, Ulmin-

Ueberreste  
 von zerstör-  
 ten Pflanzen-  
 stoffen.  
 Moder.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 473.

säure, nennt. Er darf nicht mit dem Absatz des Gerbstoffs und der Extracte verwechselt werden, Allein von gleicher Natur ist, nach Boullay, die Substanz aus der Dammerde, der Umbra, dem Torf, die durch Kochen von kaustischem Kali mit Sägespännen erhaltene Substanz, der Farbstoff im ungebleichten Garn, im Ruß; auch sei sie enthalten in den Producten von der Destillation des Holzes, und entstehe durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz, Stärke, Rohrzucker, Alkohol, und von Alkali auf Traubenzucker. — Hätte Boullay, statt alle diese Substanzen zusammen zu werfen, eine nähere Untersuchung des Moders aus der Dammerde vorgenommen, so möchte er wohl hier mehrere, von einander verschiedene Substanzen gefunden haben. Nichts leitet mehr irre, als zu große Verallgemeinerung bei speciellen Untersuchungen. Boullay's Ulminsäure besteht aus 56,7 Kohlenstoff und 43,3 Wasser, also in demselben relativen Verhältniß wie in der Galläpfelsäure, mit dem Unterschied jedoch, daß erstere eine größere Anzahl von Atomen enthält. Zur Bestimmung der Atomen-Anzahl sättigte er Kali mit Ulminsäure, und fällte damit Blei-, Silber- und Kupfer-Salze; die Niederschläge wurden analysirt und waren zusammengesetzt aus:

	Kupfersalz.	Bleisalz.	Silbersalz.
Säure	89,5	73,14	71,43
Basis	10,5	26,86	28,57.

Nach den beiden letzteren, unter sich etwas übereinstimmenden, würde die Säure 14mal den Sauerstoff der Basis enthalten,  $\approx C^{28}H^{28}O^{14}$ ; allein nach der Analyse des Kupfersalzes, die er für die richtigste hält, betrüge der Sauerstoff das 15fache von dem der Base, und die Formel wäre  $C^{30}H^{30}O^{15}$ . Um jedoch zu zeigen, wie wenig zuverlässig diese

nung ist, ist zu bemerken, daß alsdann die berechnete Zusammensetzung des Kupfersalzes zu 88,9 p. C. und 11,1 Oxyd ausfällt, was um mehr als 1 p. C. vom Versuch abweicht, und also anzeigt, daß dieser Untersuchung noch sehr unsichere Data zu Grunde liegen; denn 0,6 p. C. bei einer in die Absicht angestellten Analyse ist ein ungefähr halbgroßer Fehler, als für einen bloßen Beobachtungsfehler zugegeben werden könnte. Nach der Analyse werden 100 Th. Kupferoxyd von 852,38, nach der Rechnung von 800,9 Ulminsäure gesetzt, was eine Differenz von  $\frac{1}{2}$  auf 8 ausmacht, eine ganz außerordentliche Abweichung ist. — Man ist überzeugt, daß sich noch Viele fruchtlos mit Moder und den damit analogen Körpern verfahren werden, bevor wir zu einem reinen theoretischen Resultat darüber kommen.

Liebig und Wöhler \*) haben die Honigsteinanalyse, mit dem merkwürdigen Resultat, daß sie 50,51 Kohlenstoff und 49,79 Sauerstoff, ohne Wasserstoff, zusammengesetzt oder  $\equiv \text{C}^4 \text{O}^8$  ist, und daß sie den Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff als in der Oxalsäure verbunden enthält, oder der Bernsteinsäure gleiche Zusammensetzung hat, wenn man aus dieser den Wasserstoff wegnimmt. Zur Controle der Analyse wurde auch honigsteinartiges Ammoniak mit Kupferoxyd verbrannt, und bei Kohlensäuregas und Stickgas im Verhältniß 4:1 erhalten, wodurch sowohl die Richtigkeit der Zusammensetzung, als das daraus berechnete Moleculargewicht entscheidend erwiesen wird.

Honigstein-  
säure.

Brandes \*\*) hat die organische Substanz unorganischer

\*) Poggend. Annalen. XVIII. 161.

\*\*) A. u. O. XIX. 93.

**Stoff in Mineralwassern.** tersucht, die aus dem Badesehlamme vom Bade zu Tatenhausen erhalten wird, und ihren Ursprung vom Wasser hat, worin sie aufgelöst vorkommt, und woraus sie sich, wenn das Wasser zu Tag kommt, in Verbindung mit Eisenoxyd niederschlägt. Um sie rein darzustellen, übergießt man den Schlamm mit schwachem Ammoniak, wodurch er aufquillt und sich als eine schlammige Masse von Sand und Unreinigkeiten trennen läßt. Diese löst man mit Hülfe von Wärme in kaustischem Kali oder Ammoniak auf, wodurch Eisenoxyd und Erden abgeschieden werden, filtrirt, und setzt Essigsäure hinzu, welche eine nicht unbedeutende Portion Moder niederschlägt. Die Lösung wird eingetrocknet und mit concentrirtem Alkohol behandelt, welcher das essigsaure Salz auflöst, mit Hinterlassung noch einer anderen organischen, darin unlöslichen Substanz, die durch ihren Gehalt an Stickstoff ausgezeichnet ist.

Diese Substanz ist mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich und trocknet damit zu einer schwartbraunen, pechartigen, im Bruche glänzenden Masse ein. Sie besitzt wenig oder keinen Geschmack, gibt bei der Destillation Ammoniak, hat aber wenig Neigung zur Fäulniß. In Aether und wasserfreiem Alkohol ist sie unlöslich, etwas löslich in wasserhaltigem. Von concentrirten Säuren wird sie wenig verändert; sie löst sich nur unbedeutend mit geringer Färbung darin auf. Von Salpetersäure wird sie mit Aufbrausen zersetzt; die Auflösung ist rothgelb und setzt sehr wenig Bitterstoff ab. Mit Basen verbindet sie sich sehr begierig, und ihre wäßrige Lösung bewirkt in den Auflösungen der alkalischen und eigentlichen Erden und der meisten Metallsalze braune Niederschläge. Mit Kupfersalzen ist der Niederschlag

blau, mit Nickelsalzen hellgrün. - Auch von Gall-  
äpfelinfusion wird sie gefällt.

Die Rinde von *Populus Tremula* ist von Bra- Pflanzen u.  
connot <sup>1)</sup> analysirt worden; die Rinde von *Buxus* deren Analy-  
*sempervirens* von Fauré <sup>2)</sup>; die Wurzelrinde von sen.  
*Calotropis Mudarii* von Brandes <sup>3)</sup>; Cortex bra-  
siliensis verus und adstringens, desgleichen Cortex  
Barbatimao von Trommsdorff <sup>4)</sup>. Die beiden  
erstgenannten Rindenarten von Nees v. Esenbeck,  
desgleichen Cortex Jurema <sup>5)</sup>; Cortex Corroa von  
Trommsdorff <sup>6)</sup>; China de Cusco von Gui-  
bourt <sup>7)</sup>; Cortex u. Lignum Guajaci von Tromms-  
dorff <sup>8)</sup>; Rad. Caïnca von Brandes und Nees  
v. Esenbeck <sup>9)</sup>; die Wurzel und Blätter von Cy-  
clamen europaeum von Saladin <sup>10)</sup>; die Wurzel  
von Oenanthe crocata von Cormerais und Pihan  
Dufillay <sup>11)</sup>; Urtica urens und dioica von Sala-  
din <sup>12)</sup>; Thymus Serpyllum von Herberger <sup>13)</sup>;  
Hypericum perforatum von Buchner <sup>14)</sup>; Blätter  
und Rinde von Olea europaea von Pallas <sup>15)</sup>; die  
Blätter von Coriaria myrtiflora von Peschier <sup>16)</sup>;  
Cytisus alpinus, Anagryis foetida und Coronilla va-  
ria von demselben und von Jacquemin <sup>17)</sup>; ver-  
schiedene Agarici von Le Tellier <sup>18)</sup>; die Saa-

---

1) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 296. 2) Journal de  
Pharm. XVI. 435. 3) Archiv. XXXI. 257. 4) Pharmaceut.  
Centralbl. 1831. p. 1. 5 u. 6. 5) A. a. O. 1830. p. 529 — 536.  
6) A. a. O. 1831. p. 33. 7) Journal de Ch. med. VI. 353.  
8) Brandes Archiv. XXXIII. 259. 9) A. a. O. XXXIV.  
211. 228. 10) Journal de Chimie med. VI. 47. 11) A. a. O.  
p. 459. 12) A. a. O. p. 492. 13) Buchner's Repert. XXXIV.  
22. 14) A. a. O. p. 218. 15) Pharmaceut. Centralblatt. 1830.  
p. 180. 16) A. a. O. p. 401. 17) Journal de Ch. med. VI.  
65. 18) Journal de Pharm. XVI. 111.



menbülsen von *Mimosa odorata* von Ricord-Madianna <sup>1)</sup>; das Waizenmehl von Henry d. A. <sup>2)</sup>; *Parmelia esculenta* von Göbel <sup>3)</sup>; *Styrax degotà* von Bonastre <sup>4)</sup>; der Saft von *Asclepias gantea* von Ricord-Madianna <sup>5)</sup>; der Saft von *Rhamnus catharticus* von Hubert <sup>6)</sup>; die Cocosnuss von Brandes <sup>7)</sup>; die Feigen von Bley <sup>8)</sup>

- 
- 1) Journal de Pharmacie. XVI. 569. 2) A. a. O. p. 4.  
 3) Jahrb. der. Ch. u. Ph. 1830. III. 394. 4) Journ. de Ph.  
 XVI. 89. 5) A. a. O. p. 102. 6) Journ. de Ch. med. VI.  
 7) Dess. Archiv. XXXII. 129. 8) Pharmaceut. Central.  
 1830. p. 27.
-

## *Thierchemie.*

David \*) hat auf experimentalem Wege zu Nervenkraft, beweisen versucht, daß die Wirkungen der Nerven <sup>ob sie in</sup> auf electrischen Strömen beruhen. Der Versuch be- <sup>electr Strö-</sup> men besteht stand darin, daß er den Cruralnerven eines Seidenhaasen bloß legte, ihn wohl reinigte, zwischen denselben und die übrigen Theile eine Glasscheibe legte und nun den Nerven mittelst Platinnadeln in so weiter Entfernung von einander, als das Glas erlaubte, durchstach. Diese Nadeln hingen mit den beiden Enden eines sehr empfindlichen electromagnetischen Multipliers zusammen, der in Ruhe blieb, als sie damit in Verbindung gesetzt wurden; dessen doppelte Nadel aber in Bewegung gerieth, sobald das Thier veranlaßt wurde, die Extremität zu bewegen, zu welcher der durchstochene Nerv ging. David nimmt an, daß die Electricität lieber durch die besser leitende Substanz des Multipliers, als durch das zwischen den Nadeln befindliche Nervenstück gegangen sei. — Person \*\*) dagegen las am 28. Oct. 1830 in der französischen Akademie der Wissenschaften eine Beschreibung eines von ihm erfundenen Instrumentes zur Entdeckung schwacher und kurz dauernder electrischer Ströme vor, durch dessen Gebrauch er zu dem Resultat gelangt

---

\*) Bulletin des Sciences naturelles. Oct. 1830. p. 14.

\*\*) Annales de Sciences naturelles. Dec. 1830. Revue bibliographique. p. 113.

zu sein glaubt, daß die Nervenkraft keineswegs in electrischen Strömen bestehen könne. — Vermuthlich beweist der Versuch des einen so wenig, wie der des andern. David's Versuch verdiente indessen mit größerer Genauigkeit wiederholt zu werden, als er darauf verwandt zu haben scheint.

Bei Versuchen mit thierischen Stoffen findet man sehr häufig, daß die wässrigen Auflösungen derselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entweder nach einiger Zeit, oder bei gelindem Erwärmen sogleich, eine Art Purpurfarbe annehmen, ähnlich der, welche dasselbe Salz auf der Oberhaut hervorbringt. Lassaigne<sup>\*)</sup> hat gezeigt, daß diese Reaction nur unter der Bedingung entsteht, wenn das Quecksilbersalz die beiden Oxyde des Metalls enthält, und daß sie mit sehr vielen, aber nicht mit allen thierischen Stoffen statt findet. Nur stickstoffhaltige zeigen dieselbe; namentlich, nach Lassaigne, Faserstoff, Eiweiß, Gehirnmark, Leim, Käse, Horn, Nägel, Wolle und Seide, seröse, schleimige und faserige Häute, Knochen, Milch. Auch mit Pflanzeneiweiß findet sie statt, und zufolge dessen auch mit dem Inneren von Mandeln und mit Mehl. Die Färbung zeigt sich nicht mit Harnstoff, Harnsäure, Allantoïssäure, Fleischextract, Cystin, Gallenzucker u. a.; desgleichen nicht mit vegetabilischen Salzbasen. Wahrscheinlich möchte eine nähere Bestimmung dieser Reaction mit der Zeit bei thierisch-chemischen Untersuchungen von Nutzen werden.

Zersetzung  
thier. Stoffe  
mit Alkali.

Nach der Angabe eines Ungenannten wird Wolle oder Seide, wenn sie mit Barytwasser gekocht werden, mit Hinterlassung einer flockigen, animalisirten (?) Substanz aufgelöst; wird alsdann die

<sup>\*)</sup> Annal. de Ch. et de Ph. XLV. 435.

**Baryterde** mit Schwefelsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so nimmt dieser einen Stoff auf, der daraus krystallisirt erhalten werden kann und alle Eigenschaften von Braconnot's Leimzucker besitzt. Das übrige ist eine bräune, syrupartige Substanz. Der Leimzucker wird vom Verfasser dieser Notiz Zoomel genannt. Das Merkwürdigste in dieser Notiz besteht übrigens darin, daß sie zu bestätigen scheint, daß in Fällen durch die vielen Alkalien die Bestandtheile organischer Körper auf gleiche Weise wie durch Säuren umgesetzt werden.

W edemeyer \*) liefs eine epileptische Person 18 Monate lang salpetersaures Silberoxyd nehmen. Die Haut nahm allmählig eine bläuliche Farbe an, wie es nach dem lange anhaltenden Gebrauch dieses Mittels gewöhnlich zu geschehen pflegt. Die Epilepsie verschwand, allein nach einiger Zeit bekam der Kranke einen Zufall an der Leber, dazu Wassersucht und starb. Bei der Obduction fanden sich die Eingeweide, gleich der Haut, von Silber gebläut; und Brandes, der den Plexus choroideus und das Pancreas untersuchte, fand darin eine nicht unbedeutende Menge Silber. Silber im lebenden Thierkörper.

Lecanu \*\*) hat über den Farbstoff des Blutes eine ganz interessante Arbeit mitgetheilt, worin, außer vielem früher Bekannten, auch manche früher nicht beobachtete Umstände enthalten sind. Blut, dessen Farbstoff.

Er sucht zu beweisen, daß das, was man allgemein Farbstoff nennt, und den er nach der von mir angegebenen Methode darstellt, eine chemische Verbindung einer eigenen gefärbten Materie, die er

\*) Journal de Chim. med. VI. 179.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 1.

*Globuline* nennt, mit Eiweiss sei; diese Verbindung nennt er *Hematosin* (aus dem Grunde, weil Chevreul den Farbstoff im Campeschenholz Hematin nennt). Er bemerkt dabei, dass dieses Hematosin, bei gelinder Wärme aus seiner Auflösung eingetrocknet, mehrere Stunden lang einer Temperatur von  $+100^{\circ}$  ausgesetzt werden kann, ohne seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren, und dass es, mit Terpenthinöl behandelt, seine Farbe verliert und gelb wird (wobei man jedoch alle näheren Angaben über die Art, wie der Versuch ausgeführt wurde, vermisst); endlich dass seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure durch kochenden Alkohol so zersetzt werde, dass sich chlorwasserstoffsaures Globulin im Alkohol auflöse, und chlorwasserstoffsaures Eiweiss farblos und ungelöst zurückbleibe. Aus der Alkohol-Lösung wird das Globulin durch in nur geringem Ueberschuss zuzusetzenden Ammoniak gefällt und ist nun rein.

Für die Darstellung seines Globulins gibt er folgende Methode an, gegründet auf die Erfahrung, dass der Farbstoff nicht von Bleiessig gefällt werde, welche Erfahrung sich jedoch bei meinen Versuchen nicht bestätigt hat. — Auf gewöhnliche Weise von geronnenem Faserstoff befreites Blut wird mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wassers verdünnt und mit Bleiessig vermischt, wodurch das Eiweiss gefällt werden, und der Farbstoff aufgelöst bleiben soll. (Hiermit verhält es sich jedoch so, dass die Flüssigkeit zuletzt so reich an freier Essigsäure wird, dass ein weiterer Niederschlag verhindert wird). Das überschüssig zugesetzte Bleisalz wird mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, und die schön rothe Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von Farbstoff und Eiweiss in Essigsäure ist, abfiltrirt. Zur Aus-

**Fällung des Farbstoffs** wird sie mit Salzsäure vermischt, der Niederschlag gut ausgewaschen, stark getrocknet und zu wiederholten Malen mit Alkohol gekocht. Beim Verdunsten dieser Lösung erhält man den auch in Wasser löslichen chlorwasserstoffsäuren Farbstoff, ganz gleich dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, aber natürlicherweise viel weniger eiweißhaltig. Aus dieser Auflösung wird der Farbstoff durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen. Als einen Beweis, daß er reiner als der ohne solche Umwege dargestellte sei, führt **Lecanu** an, daß der aus Menschenblut 1,74 p. C. Eisenoxyd, und der aus Ochsenblut 1,4 p. C. gebe; begeht jedoch dabei den Fehler, den ganzen Gehalt an Asche für Eisenoxyd zu nehmen (*presque uniquement formé de peroxide de fer*). Allein dies ist dieselbe Menge Asche, die der Farbstoff gewöhnlich gibt, und sucht man nicht absichtlich die anderen Bestandtheile darin, so kann man sich allerdings leicht durch die rothe Farbe täuschen lassen. Wenigstens ist es gewiß, daß ich aus einem, nach **Gmelin's** Methode dargestellten Farbstoff, durch Auflösen in kochendem Alkohol und nachheriges Verbrennen, nicht bemerkenswerth mehr Eisenoxyd erhielt, als aus dem von mir früher analysirten.

In Verbindung mit dem, was schon früher über den Farbstoff des Bluts bekannt war, läßt sich aus **Lecanu's** Arbeit das Resultat entnehmen, daß gleich wie der Farbstoff selbst in kochendem Alkohol löslich ist, wie **L. Gmelin** zuerst nachgewiesen hat, auch seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und vielleicht auch die mit einer andern Säure, in kochendheißem Alkohol löslich ist, und sich auf diese Weise von Eiweiß, seinem fast steten Begleiter, reinigen läßt. Allein unmöglich

führen diese Versuche zur Annahme einer chemischen Verbindung zwischen einem färbenden Stoff und Eiweiß, die eine Umkleidung der Blutkugeln bilde, weshalb also der neue Name Globulin für die Wissenschaft überflüssig wird. Hinzuzufügen ist noch, daß alle von Lecanu vom Globulin angegebenen Eigenschaften auch mit den gewöhnlichen Angaben über den Blut-Farbstoff übereinkommen, und daß es seine ursprünglichen Charactere nicht so gut beibehalten hat, wie der mit Alkohol ohne Salzsäure gereinigte Farbstoff, dessen ich in meinem Lehrbuch der Chemie, Bd. IV. p. 47., erwähnte.

Blutflecken  
von Wanzen.

Chevallier \*) hat auszumitteln gesucht, ob ein Unterschied bestehe zwischen Flecken von vergossenem Blut und Flecken von zerdrückten Wanzen, eine Frage, die bei gerichtlich-medizinischen Besichtigungen vorkommen könnte. Allein es zeigte sich, daß keine bestimmte Verschiedenheit nachzuweisen sei, wenn nicht die, daß Flecken von Wanzen nach längerer Zeit einen Stich ins Olivenfarbene bekamen, die von reinem Blut aber braun blieben.

Mangan im  
Blut.

Wurzer \*\*) fand bei der Analyse der Asche von Blut-Farbstoff Manganoxyd darin, und zwar zu  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Eisenoxys. Er löste die Asche in Salzsäure auf, neutralisirte mit Ammoniak und fällte, unter gelinder Erwärmung, mit bernsteinsau-rem Ammoniak, wodurch phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd niederfielen. Die Auflösung wurde darauf mit kohlensaurem Natron vermischt, zur Trockne abgedampft, die Masse in Wasser gelöst, und der Niederschlag geglüht; nach der Behandlung mit Sal-

\*) Journ. de Ch. med. VI. 528.

\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 481.

petersäure hinterließ er Manganoxyd. Zur quantitativen Bestimmung möchte wohl diese Methode nicht zuverlässig genau sein; allein sie reicht vorläufig hin, wenn sie die Gegenwart einer so großen Menge dieses Metalls constatirt. Fourcroy und Vauquelin wiesen Spuren davon in thierischen Stoffen nach.

Dumas \*) sucht zu zeigen, daß die richtige Ansicht von der Zusammensetzung des Harnstoffs die sei, wenn man ihn als eine Verbindung betrachte von 1 Atom Kohlenoxyd mit 1 At. einer bis jetzt unbekannten Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, in welcher der Stickstoff mit  $\frac{2}{3}$  so viel Wasserstoff wie im Ammoniak verbunden wäre, oder als eine Verbindung, die sich durch die Formel  $\text{NH}^2 + \text{C}$  ausdrücken lasse. Indem sie sich, unter Bildung von Kohlensäuregas, mit 1 At. Wasser zersetze, verwandele sich  $\text{NH}^2$  in Ammoniak  $= \text{NH}^3$ , und es entstehe kohlensaures Ammoniak. Er glaubt diese Ansicht dadurch bestätigt zu finden, daß durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Harnstoff Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak, und durch Erhitzen von kaustischem Kali mit Harnstoff kohlensaures Kali und Ammoniak entstehen. Hierdurch werde die Zusammensetzung des Harnstoffs analog mit der des Oxamids, welches er als  $\text{NH}^2 + 2\text{C}$  betrachtet, und welches auf analoge Weise durch Zersetzung von 1 Atom Wasser Oxalsäure und Ammoniak gibt. Eine solche Zusammenstellung ist gewiß nicht ohne Interesse, insofern sie dem Gedächtniß eine leicht fälschliche Form zum Behalten darbietet; allein Dumas scheint davon noch höhere Begriffe zu hegen, glaubt damit die wahre Zusammensetzung des Harnstoffs gefunden zu haben, sagt

Harnstoff,  
dessen Zu-  
sammen-  
setzung.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 273.



dafs es Wöhler zwar geglückt sei zu zeigen, der Harnstoff könne aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser zusammengesetzt werden, dafs er aber in Betreff des Zustandes, in dem sich die Elemente nach vor sich gegangener Vereinigung befinden, uns in gänzlicher Ungewifsheit gelassen habe, dafs aber die von ihm (Dumas) gegebenen Resultate hinreichend genau (assez nets) seien, unsere Vorstellung von der Zusammensetzung des Harnstoffs zu fixiren, und verspricht bald zu zeigen, dafs es noch andere, diesen analoge Typen gäbe, um welche sich alle organischen Körper ordnen würden. Gewifs wird die Wissenschaft diesem geschickten Chemiker grossen Dank schuldig werden, wenn er Wort hält. Vorläufig würde uns schon sehr damit gedient sein, mit Sicherheit zu wissen, ob es ein gegründeter Unterschied ist, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd als  $\text{CuS}$  oder als  $\text{CuS}$  zu betrachten. Der electronegative Bestandtheil in der letzteren Verbindung existirt so wenig für sich, wie  $\text{NH}^2$ ; wird aber Eisen zum Salz gesetzt, so scheidet sich Kupfer aus, wie Jedermann weifs, gleichwie Kali Kupferoxyd ausscheidet. Um zu bestimmen, wie in einem zusammengesetzten Körper die einfachen Atome geordnet sind, mufs man offenbar etwas mehr wissen, als die Substanzen, die bei ihrer Zersetzung hervorgebracht werden, was sich schon aus der relativen Atomenzahl a priori berechnen läfst. In dem hier angeführten Fall z. B. kann man den Harnstoff als aus  $\text{N} + \text{CH}^2$ , die beide existiren, zusammengesetzt betrachten. Es ist leicht einzusehen, dafs eine Säure, die sich mit Ammoniak zu verbinden strebt, oder ein Alkali, das sich mit Kohlensäure verbinden will, den Harnstoff auch so zersetzen müsse, und es ist klar,

klar, daß das Oxamid mit  $\text{N} + \text{CH}^2$  repräsentirt werden könne, mit ähnlicher Voraussetzung in Betreff seiner Zersetzung. Uebrigens verweise ich auf das, was über denselben Gegenstand Liebig und Wöhler p. 87. geäußert haben.

Göbel\*) hat die Harnsäure analysirt und sie Harnsäure. zusammengesetzt gefunden aus:

		Atome.
Kohlenstoff	36,565	9
Wasserstoff	2,393	6
Stickstoff	28,279	6
Sauerstoff	32,513	6.

100 Th. harnsaures Bleioxyd fand er zusammengesetzt aus 57,224 Harnsäure und 42,776 Bleioxyd, was eine Sättigungscapacität dieser Säure zu 5,349 oder  $\frac{1}{6}$  ihres Sauerstoffgehalts gibt. Göbel nimmt an, das Atom oder die Verhältniszahl der Säure sei eigentlich die Summe von  $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^4\text{O}^4$ , und das Obige nennt er das stöchiometrische Verhältniß der Säure. Man sieht eigentlich keinen Grund zu dem letzteren oder dem stöchiometrischen Verhältniß.

Eine andere analytische Untersuchung dieser Säure ist, unter der Leitung von Liebig, von Kodweifs\*\*) angestellt worden, und scheint ein weit zuverlässigeres Resultat als die vorhergehende geliefert zu haben. Kodweifs benutzte dabei Liebig's Apparat zur Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. Er fand:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,79	10	40,020
Wasserstoff	2,00	6	1,968

\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 475.

\*\*) Poggendorff's Annal. XIX. 1.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Stickstoff	37,40	8	37,076
Sauerstoff	20,81	4	20,996.

Als eine Mittelzahl von 7 nahe übereinstimmenden Analysen der harnsauren Salze von Kali, Natron und Baryt, fand er die Sättigungscapacität der Säure = 5,298 oder  $\frac{1}{4}$  von ihrem Sauerstoffgehalt.

Cyanursaurer  
Harnstoff.

Kodweifs fand außerdem, daß das bei der trocknen Destillation der Harnsäure erhaltene Sublimat, welches nach Wöhler's Entdeckung aus Cyanursäure und Harnstoff besteht, nicht ein bloßes Gemenge, sondern eine wirkliche chemische Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff ist, analog denen mit Salpetersäure und Oxalsäure, und daß es sich direct darstellen läßt, wenn man Cyanursäure mit einer concentrirten Harnstoff-Lösung kocht, woraus beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln anschiefst. Sie ist in Alkohol leicht löslich, und wird von Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und in Cyanursäure zersetzt, welche letztere sich beim Verdünnen niederschlägt.

Mit trockenem Chlorgas gibt die Harnsäure, unter anderen Producten, festes Chlorcyan; mit Chlorwasser, in unzureichender Menge um die Harnsäure auflösen zu können, erhält man ein rothes Gemische, welches Ammoniak, Oxalsäure und einen gelatinösen Körper enthält.

Purpursäure.

Kodweifs hat auch die Zusammensetzung der Purpursäure zu bestimmen gesucht, dabei aber Resultate erhalten, die zeigen, daß dieser Gegenstand als noch nicht vollkommen erschöpft zu betrachten sei. Er analysirte und verbrannte sowohl purpursauren Baryt als purpursaures Ammoniak, und fand, daß die Purpursäure in beiden nicht gleich zusammengesetzt war, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Salze des Ammoniaksalzes.		Des Barytsalzes.
Kohlenstoff	39,02	36,58
Wasserstoff	2,70	2,22
Stickstoff	36,37	28,45
Sauerstoff	21,91	32,75.

Dem zufolge muß das Ammoniaksalz, noch etwas enthalten haben, was im Barytsalz fehlte. Das analytische Resultat vom letzteren hält Kodweiss für das richtigere, und dies stimmt sehr nahe mit der Formel  $C^{1,2}N^{1,2}H^{1,2}O^{1,2}$  überein. Durch Analysen vom purpursäuren Baryt fand er die Sättigungscapacität der Säure = 2,53, was  $\frac{1}{12}$  ihres Sauerstoffgehalts ist.

Ferner fand er, daß sich Salpetersäure mit Purpursäure zu einer Doppelsäure verbinde, die, unvollständig mit Ammoniak gesättigt, die Charactere von Brugnatelli's erythrischer Säure hat. Man erhält sie, wenn man Purpursäure in verdünnter Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung bei ganz gelinder Wärme abdampft, wobei die Doppelsäure in kleinen rhomboëdrischen Krystallen von saurem und zusammenziehendem Geschmack anschießt. In der Luft werden sie roth und verwittern; sättigt man die Säure mit Ammoniak und läßt freiwillig verdunsten, so setzen sich daraus gelbe Flocken ab, die Brugnatelli's Säure zu sein scheinen und aus Ammoniak, Purpursäure und Salpetersäure bestehen.

Erythrische  
Säure.

Wird dagegen Harnsäure mit einem Ueberschuß von Salpetersäure behandelt, so entsteht eine Verbindung von Purpursäure mit Oxalsäure, die aus einer gelben, syrupartigen, beim Erwärmen roth werdenden Flüssigkeit in farblosen Rhomboëdern anschießt. Diese Verbindung läßt sich nicht durch directe Verbindung von Oxalsäure mit Purpursäure hervorbringen, da letztere von ersterer nicht aufgelöst wird;

Vauque-  
lin's  
oxydirte  
Harnsäure.

löst man aber Purpursäure zuerst in Salpetersäure auf und setzt dann Oxalsäure hinzu, so krystallisirt nach einiger Zeit die oxalsaure Purpursäure heraus. Von Basen wird diese Doppelsäure in oxalsaures und purpursaures Salz zerlegt.

Außerdem hat Kodwëifs gefunden, daß bei jeder Zersetzung von Harnsäure mit Salpetersäure zugleich Harnstoff entsteht, der nach der Sättigung der Säure mit Bleioxyd und Concentration der Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke mit Alkohol ausgezogen werden kann.

### Speichel

Hörnfeld \*) hat einige Versuche über den Speichelstoff, den er Ptyalin nennt, angestellt, die den von mir angegebenen, und von einigen Chemikern geleugneten Umstand bestätigen, daß der Speichelstoff nicht von Sublimat, salpetersaurem Silberoxyd oder Gerbstoff gefällt wird. Das Silbersalz nahm dadurch eine, schnell dunkler werdende Rosenfarbe an.

Kühn \*\*) wirft mehrere Zweifel in Betreff des Schwefelcyan - Gehalts des Speichels auf; die mit Eisensalzen entstehende Reaction schreibt er der Gegenwart eines essigsauren Salzes zu, und in der mit Königswasser zersetzten Schwefelcyanwasserstoffsäure, wie er sie vorschriftsmäßig aus dem Speichel auszuziehen suchte, konnte er mit Barytsalzen keine deutliche Reaction hervorbringen. Ure \*\*\*) dagegen hält den Umstand, daß Schwefelcyan im Speichel enthalten sei, durch seine Versuche für ganz außer Zweifel gesetzt.

---

\*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 139.

\*\*) A. a. O. II. 378.

\*\*\*) Journal of Science, Litt. and Arts. N. S. VII. 60.

Braconnot \*) hat über die Milch und die Natur des Käses eine Arbeit mitgetheilt, worin manches sehr Bemerkenswerthe enthalten ist, wiewohl viele seiner Angaben schon früher außerhalb Frankreich bekannt waren. Nach ihm kann gewöhnlicher Käse auf folgende Weise in den löslichen Zustand gesetzt werden: Frischer Käse wird, um alle darin enthaltenen fremden Materien auszuziehen, mit Wasser gekocht, und die gekochte, sehr zusammengepresste Masse mit kochendem Wasser gut ausgesaschen. Zu 500 Th. dieses ausgepressten und geschnittenen Käses werden 12 Th. zweifach kohlen-sauren Kali's und eine hinreichende Menge Wasser gesetzt, und so lange gekocht, bis die Auflösung vor sich gegangen ist. Unter Entwicklung von Kohlensäuregas erhält man eine schleimige Flüssigkeit, die das Lackmuspapier deutlich röthet; diese Mischung dampft man, unter beständigem Umrühren, im Wasserbade ab, bis sie zu einer zähen Masse geworden ist, die sich in Fäden ziehen, in Gestalt einer Haut auf ein Haarsieb ausspannen und zum Leim trocknen läßt. Braconnot ist nicht der Meinung, daß in dieser Masse eine Verbindung von Kali mit den beim Käsemachen dem Käse aus der Milch folgenden Säuren enthalten sei, sondern er hält sie für ein *surcaceate de potasse*, und den Käse für eine Säure, wie wir noch weiter unten sehen werden. Diese Masse läßt sich beliebig lange unverändert aufbewahren, ist, wie der Käse vor dieser Behandlung, essbar, ist aber nun in Wasser unlöslich, läßt sich mit Gewürz und Zucker versetzen, und könnte so ein vortreffliches Nahrungsmittel im Felde und auf Seereisen abgeben. Sie

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 337.

leimt sehr stark und haftet an Glas und Porzellan so stark, daß, wenn sie darin eingetrocknet wird und man sie daraus loszubrechen versucht, sie von der Oberfläche Stücke, von Porzellan oder Glas mitreißt.

Eine Anwendung derselben, als Leimungsmittels, die besonders Chemiker interessiren muß, ist folgende: Ihre Auflösung wird auf Papier gestrichen und getrocknet, und aus diesem Papier alsdann Etiquetten zu Flaschen und Gefäßen geschnitten. Nachdem diese auf der reinen Seite beschrieben sind, befeuchtet man die andere gelinde, die sich nun so gleich aufkleben läßt. Gewiß ist dieß die bequemste Etiquettirungsart, die man sich wünschen kann. Außerdem läßt sich diese Masse in sehr vielen Fällen gebrauchen, wo man sonst Hausenblase anwendet. Sie eignet sich vortbeilhaft zur Klärung von Flüssigkeiten, z. B. Zuckerauflösung, Weinen u. dergl.; ihre Auflösung läßt sich mit der zu klärenden Flüssigkeit vermischen, und setzt man alsdann ganz wenig Gyps in Pulverform hinzu und erwärmt gelinde, so gesteht die ganze Masse, und das Coagulum zieht sich bald zusammen und läßt die Flüssigkeit vollkommen klar. Zur Darstellung des reinen Käsestoffs aus dieser Masse gibt Braconnot folgende Vorschrift: Man löse sie in Wasser auf, läßt sie vollkommen sich klären, damit ein Antheil darin enthaltener Butter obenauf schwimme; läßt dann die geklärte Flüssigkeit ab und schlägt sie mit ein wenig Schwefelsäure nieder. Das Coagulum wird nun gewaschen, mit Wasser und der geringsten Menge kohlensauren Kali's, die zu seiner Auflösung erforderlich ist, oder selbst noch etwas weniger davon, versetzt, und erhitzt. Noch warm wird die unklare Lösung mit dem gleichen Volumen Al-

Kohol \*) vermischt; dabei darf sie nicht sogleich gerinnen, sondern es muß dies erst im Verlaufe von 24 Stunden geschehen. Indem man alsdann die Masse auf ein leinenes Tuch bringt, fließt die Auflösung des Käsestoffs in dem spiritushaltigen Wasser ab und läßt auf dem Tuche Butter, Fett mit etwas Käsestoff und schwefelsaures Kali zurück. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit bleibt eine durchsichtige, Lackmus röthende Masse zurück; die Braconnot für den reinen Käsestoff hält, der nach seiner Meinung eine Säure ist. Es ist jedoch ziemlich klar, daß es die lösliche Verbindung von Käsestoff mit Schwefelsäure ist, welche die saure Reaction verursacht. Sie enthält auch etwas Alkali, welches nach der vollständigen Verbrennung der Masse zurückbleibt. Die Beschreibung, die Braconnot von den Eigenschaften des nach seiner Methode gereinigten Käsestoffs gibt, stimmt gänzlich mit der überein, die ich in meinem Lehrb. d. Ch. Th. III. davon gegeben habe, und die ihm unbekannt gewesen zu sein scheint. Das Einzige habe ich aus seinen Angaben hinzuzufügen, daß solche Erdsalze, welche die Auflösung nicht sogleich coaguliren, wie z. B. essigsaure Kalkerde und schwefelsaure Talkerde sie augenblicklich gerinnen machen, wenn man sie gelinde erwärmt. Auch von arabischem Gummi gerinnt sie, welchen Umstand Braconnot der Gegenwart von Erdsalzen im Gummi zuschreibt. Mit ein wenig Zucker löst sich der Käsestoff in Wasser leicht auf, aber von einem starken Zusatz von Zucker wird er in Klumpen und Häuten abgeschieden.

Folgende von Braconnot vorgeschlagene, zu

---

\*) Der Grad der Stärke ist nicht angegeben.



einer längeren Aufbewahrung bestimmte Präparate von Milch möchten Aufmerksamkeit verdienen. Zwei Quart Milch werden bis zu  $+ 45^{\circ}$  erwärmt, und alsdann mit ganz wenig Salzsäure vermischt, so daß eine gleichförmige Gerinnung entsteht; das Coagulum wird durch Pressen von den Molken befreit und gewaschen, von welchen letzteren B. äußert, daß sie einen Extractivstoff enthalten, der zu den guten Eigenschaften der Milch keineswegs etwas beitrage. Das Coagulum ist nun im Ganzen dasselbe, wie das durch Gerinnen mit Laab dargestellte, mit dem Unterschiede, daß darin der Käsestoff mit Salzsäure verbunden ist. Durch Zusatz von 5 Grammen gepulverten kohlensauren Natrons (in Krystallen gewogen) zu dem ausgewaschenen noch feuchten Coagulum löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen zu einer Art dicken Rahmes auf. Derselbe soll sich durch Zusatz von Zucker und Gewürzen zur Bereitung vortrefflicher Gerichte eignen; seine vorzüglichste Anwendung bestehe aber darin, daß man ihn, nachdem man ihn durch Zusatz von Zucker in einen Syrup verwandelt habe, zum Gebrauche auf Reisen und in Fäßen, wo keine frische Milch oder Rahm zu haben wäre, unverändert aufbewahren könne. Von 2 Quart Milch erhält man auf diese Weise  $\frac{3}{4}$  Quart künstlichen Rahm, dessen Volumen durch Zusatz eines gleichen Gewichts Zucker fast verdoppelt wird.

Braconnot's Ansicht, daß der Käsestoff eine Säure sei, ist von Guibourt \*) bestritten worden, der zu dem andern Extrem übergeht, denselben als eine Basis zu betrachten, und als Stütze dieser Ansicht führt er an, daß, wenn Milch in starkem Al-

---

\*) Journal de Ch. med. VI. 559.

kohol coagulirt, das Coagulum mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser-vernisch wird, dieses Gemische auf geröthete Lackmustinctur stark alkalisch reagire. Den emulsiven Theil der Milch betrachtet er zusammengesetzt aus Butterfett, als Säure, und aus Käsestoff, als Base. Diese Ansicht möchte jedoch nicht im Ernste zu vertheidigen sein. — Braconnot \*), auf der andern Seite, indem er seine Ansicht zu vertheidigen sucht, behauptet, Lackmustinctur sei, wenn Alkohol hinzukomme, dadurch ein weniger sicheres Reagens, daßs sie eher blau werde, fügt aber noch einen Versuch hinzu, woraus er schließt, daßs der Käsestoff doch am wahrscheinlichsten weder sauer noch alkalisch sei; wogegen Guibourt \*\*) bestimmt erklärt, daßs, wenn in Lackmuspapier alles darin enthaltene Alkali mit einer Säure gesättigt werde, so daßs die Flüssigkeit weder roth noch blau, sondern violett sei, und der vermittelst Alkohol aus Milch gefällte und mit Spiritus gut ausgewaschene Käsestoff der Tinctur zugefügt werde, sie sich entschieden blau färbe. — Dießs scheint mit dem Umstande zusammenzuhängen, daßs der Käse, so wie er in der Milch aufgelöst vorkommt, wirklich mit einer nicht unbedeutenden Menge Kalkerde verbunden zu sein scheint. (Siehe mein Lehrbuch d. Chemie Th. IV. p. 566. u. 568.)

Eine in der Auvergne und Cantal in Frankreich gebräuchliche Verfälschung des Käses mit Stärke oder Mehl wurde zufälligerweise dadurch entdeckt, daßs ein angeschnittenes, großes Stück Käse in eine Kiste verpackt worden war, worin sich auch eine

Stärke im  
Käse.

\*) Journal de Chimie medic. VI. 612.

\*\*) A. a. O. p. 616.

schlecht verschlossene Flasche voll Jod befand \*). Der Käse hatte dadurch auf der Oberfläche blaue Flecken bekommen, welche die ungleichförmige Vertheilung der Stärke darin verriethen. Stärkefreier Käse wird nicht von Jod gebläut.

Nervenhaut  
des Auges:

Bei einer Analyse der Retina und des Marks im Sehnerven fand Lassaigne \*\*) dieselben Bestandtheile, welche das Gehirnmark characterisiren, nur war im Mark der Sehnerven 0,7036 weniger Wasser und 0,2207 mehr Eiweiß enthalten. Die Retina enthielt, gleich dem Hirnmark, 0,929 Wasser und 0,625 Eiweiß. Im Sehnerven waren 0,044 Fett enthalten, welches nicht verseifbar war und Phosphor enthielt; während dagegen in der Retina nur 0,0085 Fett enthalten waren, wovon nur ein Theil phosphorhaltig, das übrige verseifbar war.

Fleisch-  
extract.

Collard de Martigny \*\*\*) theilt eine Beobachtung über das Fleischextract mit, das Osmazom, wie man es in Frankreich zu nennen pflegt, wo man diese gemengte Masse für eine einfache Substanz hält. Vermischt man eine concentrirte Auflösung von Fleischextract mit Jodtinctur, so entsteht ein starker gelber Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser löslich, wird aber von Ammoniak in ein weißes, in Wasser unlösliches, in Schwefelsäure auflösliches Pulver verwandelt. Eiweiß wird zwar auch von Jodtinctur gefällt, der Niederschlag ist aber in Wasser unlöslich, und löslich in Ammoniak. Ich muß bemerken, daß diese Versuche mit Fleischextract angestellt sind, welches nicht vorher mit Alkohol behandelt war, so daß sich nicht entscheiden

\*) Journal de Ch. med. VI. 310.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 215.

\*\*\*) Journal de Ch. med. VI. 720.

läßt, ob die durch Jod gefällte Substanz dem Alkohol-Extract oder dem Wasser-Extract des Fleisches angehört.

Morin \*) hat eine recht gute Untersuchung über die Excremente vom Rindvieh angestellt. Sie wurden in frischem Zustand angewendet. Wasser zog die darin auflöschlichen Stoffe aus, und liefs ungefähr  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts ungelöst. Beim Verdunsten hinterliefs die Flüssigkeit einen extractartigen Rückstand; zuerst mit Aether behandelt, färbte sich dieser grün und hinterliefs nach dem Verdunsten eine grüne, harzartige Substanz; nachher mit Alkohol behandelt, nahm dieser eine gelbbraune Substanz auf, von süßlich bitterem Geschmack, fällbar durch Säuren und Metallsalze, so wie auch durch Galläpfelinfusion. Morin hält sie für Gallenzucker, allein ihre Fällbarkeit durch Säuren zeigt, dafs sie Gallenstoff (d. h. die Verbindung von Gallenharz und Gallenzucker) war. Bei Behandlung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Wasser löste sich eine braune, extractförmige Substanz auf, die in ihren Eigenschaften mit der entsprechenden Materie aus dem Menschenkoth übereinzustimmen scheint. Sie fällte essigsaures Blei mit gelber, und schwefelsaures Eisen (oxydul?) mit graulicher Farbe. Galläpfelinfusion schied daraus braune Flocken ab. Auch wurde sie von Alaun und von schwefelsaurem Kupfer gefällt. Morin nannte sie Bubulin, und hielt sie für diejenige Substanz, welche hauptsächlich die Rindvieh-Excremente zum Beitzen von Zeugen beim Färben anwendbar mache. Es mag dies nun diese Substanz, oder die in den Excrementen enthaltene, noch grössere Menge von löslicher Galle sein, welche die

Excremente  
vom Rind-  
vieh.

\*) Journal de Ch. med. VI. 545.

von den Färbern gesuchten Wirkungen hervorbringt, so ist es doch auf keinen Fall richtig, jener Substanz einen Namen zu geben, der ausschliesslich nur auf die Rindvieh-Excremente deutet, da sie ein Bestandtheil der Excremente vieler Thierarten zu sein scheint.

Was aus dem Wasserextract der Excremente nicht von Wasser aufgenommen wurde, verhielt sich wie geronnenes Eiweiss.

Der mit Wasser ausgezogene Theil der Excremente wurde getrocknet, mit Alkohol behandelt und die Lösung abgedampft. Der Rückstand wurde mit Aether übergossen, der daraus dieselbe grüne, harzartige Substanz wie aus dem Wasserextract aufnahm; darauf blieb eine gelbbraune, nach Galle riechende Substanz zurück.

Das grüne Harz war ein Gemenge von fetten Säuren mit grünem Harz, und gab bei der Behandlung mit Säuren den sauren, Essigsäure ähnlichen Geruch, den auch Thaer und Einhof bei ihrer Analyse des in Wasser unlöslichen Theils der Rindvieh-Excremente wahrnahmen; allein Morin zeigte, dass dies Buttersäure oder eine damit verwandte Säure sei. Als diese grüne Substanz, die übrigens Lackmuspapier röthete, ohne dass diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser zu vernichten war, mit kaustischem Kali behandelt wurde, blieb der grüne Farbstoff ungelöst zurück, indem sich das Fett auflöste und verseifte; und als diese Masse, nach Chevreul's Methode, mit Weinsäure destillirt, und die fixen fetten Säuren ferner von einander geschieden wurden, wurde als Destillationsproduct Buttersäure, und aus den fetten Säuren Margarinsäure und Oelsäure erhalten. Die grüne, in der Kalilauge unlösliche Substanz, die dem Aeufseren nach entweder der Farbstoff der Galle oder der grüne Farbstoff des

Grases sein mußte, konnte gleichwohl nicht ersterer sein, da er in Aether löslich, und in kaustischem Kali unlöslich war, was gerade das umgekehrte Verhalten ist von dem, welches der Gallenfarbstoff zeigt. Ferner ist sie in Alkohol löslich und hat einen sehr bitteren und scharfen Geschmack. Mit Baryterde gibt sie eine in Alkohol lösliche Verbindung. Von dem grünen Farbstoff des Grases unterscheidet sie sich sowohl durch ihre Unlöslichkeit in Alkali, als dadurch, daß ihre Farbe nicht vom Alkali zerstört wird. Daß diese grüne Substanz, selbst nach der Behandlung mit kaustischem Kali, noch Lackmuspapier röthe, wie Morin angibt, mag wohl nur auf einem Redactionsfehler beruhen.

Die nach der Behandlung mit Aether vom Alkoholextract zurückbleibende Substanz besaß alle Charactere, welche dem von L. Gmelin beschriebenen Gallenharz zukommen, womit aber Morin unbekannt gewesen zu sein scheint.

Was nach der Behandlung mit Alkohol von den Rindvieh-Excrementen übrig blieb, hatte ganz das Ansehen der Pflanzenfaser. Zusammengestellt waren die Resultate dieser Analyse folgende:

Wasser . . . . .	70,00
Pflanzenfaser . . . . .	24,08
Grüne harzartige Substanz . . . . .	1,52
Galle (Morin's principe sucré du picromel) . . . . .	0,60
In Wasser löslicher Extractivstoff (Bubuline) . . . . .	1,60
Eiweiß . . . . .	0,40
Gallenharz . . . . .	1,80
	<hr/>
	100,00.

Im Uebrigen fand er, daß 100 Th. frischer Excremente, getrocknet und zu Asche gebrannt, da-

von 2 p. C. gaben, die nach seiner Angabe aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Chlorcalcium, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestanden. Die Angabe, daß zugleich schwefelsaures Kali und Chlorcalcium darin enthalten gewesen sei, zeigt, daß eine eigentliche Untersuchung damit nicht vorgenommen sein kann, und daß nicht einmal die summarische Angabe wohl überdacht worden ist.

Oel von Gadus  
das Morrhua  
u. a.

Marder \*) hat den sogenannten Leberthran, *Oleum jecoris aselli*, der aus der Leber mehrerer Gadusarten gewonnen wird, untersucht. Er ist theils gelb, theils braun. Als allgemeines Resultat geht aus dieser Untersuchung hervor, daß dieses Oel beim Kochen mit Wasser diesem eine, durch Galläpfelinfusion fällbare, thierische Substanz und eine harzähnliche, in weniger Wasser unlösliche Materie mittheile, die jedoch beide zusammen in dem gelben Thran nur  $\frac{1}{3}$  p. C., und in dem braunen  $\frac{2}{3}$  p. C. ausmachen. Bei der Verseifung des Fettes entstand hauptsächlich Oelsäure und nur wenig Margarinsäure, vom gelben  $12\frac{1}{2}$ , und vom braunen nur  $5\frac{1}{2}$  p. C. Als nach Abscheidung der Verseifungs-Producte die Oelsäure in Alkohol gelöst und Wasser zugesetzt wurde (ohne Angabe der Mengen), schied sich ein gefärbtes Fett ab, während der größte Theil der Oelsäure noch in der mit Wasser vermischten spirituösen Flüssigkeit zurückblieb. Dieses, von anhängender Oelsäure befreite Fett (aus gelbem Thran, ohne Angabe der Scheidungsmethode) war in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen mit gelber Farbe löslich, und wurde von Chlor farblos. Dieses nennt er den Farbstoff des Oels, ohne aber

\*) Brandes Archiv. XXXII. 90.

Näheres von seinen Eigenschaften anzugeben, ob es B. nicht ein verseifbares, dem Aethyl analoges Fett, oder ein phosphorhaltiges Fett und analog mit dem phosphorhaltigen Fett aus der Leber von Stöthiere etc.. Vom gelben Thran betrug die Menge 7,15, und vom braunen 17 p. C. Das Thran war dunkelroth, wachsartig und wurde von der Sonne gelb. Die nähere Untersuchung dieses gelben Fettes würde den interessantesten Theil der Untersuchung ausgemacht haben. — Uebrigens fand er auch in den Verseifungsproducten eine geringe Menge Phosphorsäure.

Mialhe und Walme \*) geben als vortheilhafteste Methode zur Darstellung des Eieröls folgende Methode: 4 Gewichtstheile frischen Eigelbs werden mit 1 Th. Wassers zu einer Milch angestrichen und in einer wohlverschlossenen Flasche mit 3 Th. Aether geschüttelt. Nach einiger Ruhe wird das Gemisch gelinde erwärmt, damit es sich gehörig scheide, dann wieder abgekühlt, der Aether abgenommen und von dem Eieröl abdestillirt, welches nun ein reines Eieröl enthält, und darum in dem Alkohol aufgelöst und kochendheiß filtrirt wird. Beim Erkalten schlägt sich das Oel nieder und im Alkohol bleiben Aether und Eiweiß. Diese letztere Angabe kann jedoch nicht richtig sein, wiewohl kochender Alkohol wirklich etwas Eiweiß auflöst, so konnte dieses doch nicht in der Aetherlösung enthalten sein, und würde, wenn es enthalten gewesen wäre, sich größtentheils mit dem Oel abscheiden. Dagegen muß im Alkohol das Oel zurückbleiben, welches wohl noch mit Vortheil daraus zu gewinnen wäre. Das so erhaltene

Eieröl.

\*) Journal de Pharmacie. XVI. 128.



Eieröl hat eine goldgelbe, ins Rothe ziehende Farbe, verschieden von dem, welches durch Rösten erhalten wird; auch erhalte man auf diese Weise doppelt so viel Oel, wie durch das Rösten.

Bei Prüfung dieser Methode fand Schweinsberg \*), daß man nach derselben etwas weniger Oel als durch das Rösten erhalte, im Uebrigen jedoch von völlig gleicher Beschaffenheit, wie das durch Rösten bereitete. Der erstere Umstand, daß man etwas weniger erhalte, ist sehr wahrscheinlich, der letztere dagegen, daß das Oel von gleicher Beschaffenheit, folglich gleich gefärbt sei, ist nicht richtig, wie man schon bei Vergleichung der Farbe des Eigelbes mit der Farbe des durch Rösten bereiteten Eieröls leicht einsehen kann.

Luft in Hühnereiern.

Dulk \*\*) hat die in den Hühnereiern eingeschlossene Luft untersucht, die gewöhnlich etwas mehr Sauerstoffgas als die atmosphärische enthält. Bischof hatte 23,5 p. C. Sauerstoffgas darin gefunden. Dulk fand  $25\frac{1}{4}$  bis  $26\frac{3}{4}$ ; beim Bebrüten abnahm der Sauerstoffgehalt bis auf 17,9 p. C. ab, und es fanden sich dafür 6 p. C. Kohlensäuregas.

Blutigel-Coccons.

Bei Untersuchung der Coccons oder Umgebungen, worin die jungen Blutigel eingeschlossen sind, fand Bergemann \*\*\*), daß sie aus derselben Masse wie die Seeschwämme, Federn, Wolle, Haare u. dergl., bestehen. Sie werden von Säuren und Alkalien, nicht von Wasser und Alkohol aufgelöst. Inzwischen ist zu erinnern, daß Federn, Wolle und Haare nicht ohne Zersetzung in Säuren löslich sind.

Las-

\*) Geiger's Mag. Oct. 1830. p. 86.

\*\*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 363.

\*\*\*) Poggend. Annalen. XIX.

**Lassaigne** \*) führt an, daß zu Paris im Laufe des Jahrs 1830 unter den Pferden eine Krankheit geherrscht habe, die mit dem Diabetes insipidus beim Menschen große Aehnlichkeit gehabt hätte. Die Pferde ließen in der Stunde gegen 4 Qrt. Harn, und dieser war strohgelb, von 1,007 spec. Gew., ohne Reaction auf Lackmus, und wurde mit Salpetersäure nach einiger Zeit rosenroth. Er enthielt 98 p. C. Wasser, worin aufgelöst war  $\frac{1}{4}$  p. C. Harnstoff, harnbenzoësaures und milchsaures Kali und milchsaurer Kalk, Kochsalz und etwas freie Milchsäure, und  $\frac{1}{4}$  p. C. Schleim und Gyps.

*Krankheits-  
producte.  
Diabetischer  
Pferde-Harn.*

Bei der Analyse der Flüssigkeit aus einer Kysta fand **Gueranger** \*\*) einen in Alkohol löslichen blauen Farbstoff darin, über dessen Natur er übrigens in völliger Ungewissheit läßt.

*Flüssigkeit in  
einer Kysta.*

**Bergemann** \*\*\*) hat eine hydropische Flüssigkeit untersucht, merkwürdig wegen eines so großen Eiweißgehalts, daß sie beim Erhitzen gestand. Sie enthielt 98,33 Wasser, 0,20 Eiweiß, 0,16 kohlensaures Natron, 0,89 Kochsalz, 0,03 kohlensaures Natron, 0,12 schleimige Materie. Auch hat er eine Fettgeschwulst untersucht †), die, außer Fett, in Wasser lösliches Eiweiß, aber kein Fleischextract enthielt.

*Hydropische  
Flüssigkeit.*

Derselbe hat ferner menschliche Harnsteine untersucht, die als Hauptbestandtheil kohlensauren Kalk enthielten. Diese Art von Harnconcrement ist bei Menschen sehr selten.

*Harnsteine.*

\*) Journal de Ch. med. VI. 422.

\*\*) A. a. O. p. 134.

\*\*\*) Poggend. Annalen. XIX. 558.

†) A. a. O. p. 557.

**Gueranger \*)** untersuchte Gries aus Menschenharn. Er bildete kleine, weisse, halb durchsichtige und leicht zerdrückbare Körner, die aus Kieselerde bestanden und mit kleinen, rothen Körnern von Harnsäure mechanisch gemengt waren. Auch in einem pulverförmigen, weissen, mit dem Harn ausgeleerten Sediment, welches hauptsächlich aus phosphorsaurem Ammoniakkalk bestand, fand er kleine Körner, die hauptsächlich aus Kieselerde bestanden.

**Venables \*\*)** hat einen Harnstein von Cystin untersucht, der sich bei einer Frau aus der arbeitenden Klasse gebildet hatte. Ihr Harn war unklar, grünlich und von eigenem Geruch. Die den Harn unklar machende Substanz war fein vertheiltes Cystin und Schleim, und sank sehr schwer. Der Harn enthielt übrigens sehr wenig Harnsäure, und hatte 1,022 spec. Gew.

Concrement,  
in der Luft-  
röhre.

Nach der Untersuchung von **Brandes \*\*\*)** bestand ein beim Aufhusten ausgeworfenes Concrement aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, kohlensauren Talkerde, und Schleim und Eiweiss als Bindemittel.

Speichelstein.

**Göbel †)** hat einen Speichelstein untersucht; 15 Gran davon enthielten phosphorsauren Kalk mit organischer Materie 12,25, kohlensauren Kalk 0,212, Fett 0,375, Fleischextract 0,25, Speichelstoff 1,5, Schleim 0,166, kohlensaure Talkerde, Eisenoxyd, Wasser, Verlust 0,247.

---

\*) Journal de Ch. med. VI. 129.

\*\*) Journ. of Science. N. S. VI. 30.

\*\*\*) Brandes Archiv. XXXIII. 158.

†) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 405.

Bally und Henry d. J. \*) haben einen Gallenstein von ungewöhnlicher Zusammensetzung untersucht. Er war aus der Gallenblase eines Verstorbenen genommen, und bestand aus kohlensaurem Kalk 72,70 mit Spuren von Talkerde, phosphorsaurem Kalk 13,51, Schleim oder Eiweiß 10,81, Eisenoxyd, grünem Farbstoff der Galle (und Verlust) 2,98.

Ungewöhnlicher Gallenstein.

Dublanc \*\*) hat hornartige Auswüchse untersucht, die sich auf dem Schulterblatt bei Menschen gebildet hatten. So viel sich aus den von ihm angeführten Versuchen schließen läßt, hatten sie gleiche Natur wie die Horn- oder Nagel-Substanz, und waren in kaustischem Kali löslich; die Auflösung wurde aber von Säuren nur bei gleichzeitigem Erhitzen gefällt.

Hornartige Auswüchse auf Menschen.

Lassaigne \*\*\*) hat das Gas untersucht, welches in dem ersten Magen (dem Panzen) einer an Trommelsucht gefallenen Kuh enthalten war. Es bestand aus Stickgas 50,3, Sauerstoffgas 14,7, Kohlensäuregas 29,0 und Kohlenwasserstoffgas 6,0, und Lassaigne hält es durch seine Versuche für erwiesen, daß letzteres aus 4 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Kohlenstoff bestanden habe; also ein früher noch nicht bekannt gewesenes Gas, dessen Existenz jedoch schwerlich auf eine gültige Weise bei einem Gas zu erweisen sein möchte, welches mit dem 16 $\frac{2}{3}$ fachen Volumen anderer Gasarten gemengt ist.

Gas aus dem Magen einer trommelsüchtigen Kuh.

\*) Journal de Pharm. XVI 198.

\*\*) A. a. O. p. 151.

\*\*\*) Journal de Ch. med. VI. 497.

## Geologie.

Seitdem die Meinungen über den primitiven flüssigen Zustand der Erde nicht mehr getheilt sind, und kaum Jemand mehr die Ansicht, daß sie sich in einem durch Auflösung der Bestandtheile in Wasser bedingt gewesenen, flüssigen Zustand befunden habe, vertheidigen wird, fängt die Geologie an, eine solidere Basis zu bekommen; allein seit dieser Periode sind bis jetzt nur wenige Lehrbücher darüber herausgegeben worden, so daß das Erscheinen eines solchen gegenwärtig noch als etwas Bemerkenswerthes im Gebiete der Naturwissenschaften zu betrachten ist, wiewohl sie späterhin unstreitig eben so allgemein, wie die Lehrbücher der Mineralogie erscheinen werden. Im letzten Jahresbericht erwähnte ich eines Lehrbuchs über einen Theil der Geologie, herausgegeben von Alex. Brongniart. Diesmal habe ich ein andres anzuführen: C. C. von Leonhard's *Grundzüge der Geologie und Geognosie; ein Lehrbuch für öffentliche Vorträge, besonders auch in Gymnasien und Realschulen, so wie zum Selbststudium.* Diese, nur 200 Seiten starke Arbeit ist eine sehr concentrirte Zusammenfassung der gesamten Wissenschaft, aus der sie alles Hauptsächliche aufgenommen hat. Die erste Hälfte enthält die Ideen über die Bildung der Erde, über die Beschaffenheit der Erdoberfläche, als Berge und Thäler, Meere, Seen, Flüsse, Vulkane, Atmosphäre, Ge-

Leonhard's  
Grundzüge d.  
Geologie und  
Geognosie.

birgsarten und ihre Lagerungsverhältnisse, Gänge und Versteinerungen. Die letztere Hälfte enthält die mineralogische Beschreibung der Gebirgsarten, und darnach eine Aufstellung der Ordnung, in welcher sie sich übereinander gelagert finden. Dieses Lehrbuch, welches zufolge seiner zusammengedrängten Form einen vortrefflichen Leitfaden für eine ausführliche Vorlesung über die Wissenschaft abgibt, hat zugleich den damit nicht so leicht vereinbaren Vorzug, wenigstens dem grössten Theil nach, was man nennt Lecture zu sein, was für das Selbststudium nicht ohne Wichtigkeit ist.

Schwedens geognostische Litteratur erlangt fortwährend neue Bereicherungen durch Hrn. Hisinger, dessen so lange fortgesetzten Forschungen man bis jetzt allein die allgemeinen Kenntnisse verdankt, die wir von der geognostischen Beschaffenheit des mittleren und südlichen Schwedens besitzen. Im Laufe von 1830 hat Hisinger herausgegeben: 1) eine systematische Aufstellung der scandinavischen Gebirgsarten auf einem Foliobogen, die eine sehr bequeme Uebersicht derselben darbietet. 2) Einen französisch verfassten Catalog der bis jetzt in den Uebergangs- und Flötzgebirgen Schwedens gefundenen Versteinerungen, hauptsächlich für die Gelehrten des Auslandes bestimmt, welche keine Gelegenheit zur Benutzung der zerstreuten schwedischen Arbeiten haben. 3) Die fünfte Fortsetzung der Bemerkungen in Physik und Geognosie auf Reisen in Schweden und Norwegen \*). Dieses Heft enthält, gleich dem vorhergehenden, nachträgliche Beobachtungen zu den früher publicirten Angaben, und bildet mit diesen eine

Hisinger's  
Beiträge zu  
Schweden's  
Geognosie  
etc.

---

\*) Anteckningar i fysik och geognosie under resor i Sverige och Norrige.

schätzbare Sammlung von Material zu einer ausführlichen Geognosie von Schweden. Die Hauptartikel betreffen indessen mit der Naturgeschichte in Berührung stehende geologische Verhältnisse; es sind daher, in einem besonderen Heft, 8 Kupfertafeln beigefügt, welche früher nicht abgebildete oder selbst unbekannt gewesene Versteinerungen darstellen, deren Entdeckung man Hisinger zu danken hat, wovon aber das Nähere in die Berichte über Zoologie und Botanik gehört.

Geognostische  
Theorie von  
Davy.

Humphry Davy, den die Wissenschaften verloren gerade zu Anfange derjenigen Lebensperiode, wo die Früchte der reichen Erfahrung des Jünglingsalters gereift sind, hat kurz vor seinem Tode ein Werk geschrieben, welches *Consolation in travel, or last days of a Philosopher* betitelt ist, und sich, wie Alles was aus der Hand dieses ungewöhnlichen Mannes kam, durch Geist und originelle Ideen auszeichnet. Unter andern enthält dieses Werk eine Theorie über die Bildung der Erde, welche, obgleich sie in der Hauptsache mit der im Jahresbericht 1822 dargestellten übereinkommt, doch in ihren Hauptzügen gekannt zu werden verdient, gerade weil sie von H. Davy ist.

„Zu einem Entwurf der ersten Geschichte des Erdballs, sagt er, finden sich nur Analogien, welche von verschiedenen Köpfen ungleich ausgelegt oder angewandt werden können. Astronomische Rechnungen und trigonometrische Messungen beweisen, daß die Erde ein an den Polen abgeplattetes Sphäroid ist, und diese Gestalt ist gerade diejenige, die ein flüssiger Körper annehmen würde, wenn er, um seine Achse sich drehend, entweder in Folge von Abkühlung oder aus einer anderen Ursache, erstarrte. Ich nehme daher an, daß der Erdball in

dem frühesten Zustand, in dem ihn unsere Phantasie zu einem Gegenstand der Betrachtung machen kann, eine um die Sonne sich drehende, flüssige Masse mit einer ungeheuren Atmosphäre gewesen sei, und daß durch Erkalten ein Theil der Atmosphäre sich zu Wasser condensirt, und dieses nun gewisse Stellen der Erdoberfläche eingenommen habe. In diesem Zustande konnte nichts Lebendes sich darauf befunden haben, was dem jetzigen Systeme von lebenden Wesen angehört; und ich nehme an, daß die krystallinischen, oder wie sie die Geologen nennen, die primitiven Gebirgsarten; die keine Spur einer früheren Ordnung der Dinge enthalten, das erste Resultat der erstarrenden Oberfläche geworden sind. Bei fortwährender Abkühlung zog sich das Wasser, welches vorher mehr oder weniger die Oberfläche bedeckt hatte, zusammen; es bildeten sich daraus starre Absetzungen, und die Schnecken- und Corallen-Thiere, die Erzeugnisse der ersten Schöpfung, begannen ihre Arbeiten, und es stiegen mitten im Ocean Inseln auf, gebildet durch das Schöpfungsvermögen der Millionen von Zoophyten. Diese Inseln bedeckten sich bald mit Gewächsen, welche höhere Temperaturen vertragen und verlangen, wie Palmen und solche Pflanzenarten, von denen man die Analoga nur auf den wärmsten Theilen des Erdballs wieder findet. Die Inseln, welche noch nicht bis über die Wasserfläche gelangt waren, und die Strände der ersteren bedeckten sich mit Wasserpflanzen, in denen Schaalenthiere und Fische ihre Nahrung fanden. Das Wasser auf der Erde enthielt noch eine große Menge von Stoffen aufgelöst, die es beim Erkalten absetzte, und daraus entstand der Sand, damit füllten sich die Corallenbänke an, und wurden zugleich mit den an den Stränden



des primitiven Landes befindlichen Ueberresten von Schnecken und Fischen verbunden, und so wurde das erste Lager von secundären Gebirgsarten gebildet. Indem sich die Temperatur auf der Erde erniedrigte, wurden, als Bewohner derselben, eierlegende Reptilien geschaffen, und Schildkröten, Krokodille und verschiedene der riesenartigen Thiere aus dem Geschlechte Saurus scheinen sich in dem Wasser der Buchten des ersten Festlandes aufgehalten zu haben. Allein während dieses Zustandes war der Verlauf der Dinge ein ganz anderer, als heut zu Tage. Die Erdrinde war sehr dünn und die glühend geschmolzene Masse nahm schon nahe unter der äußersten Oberfläche ihren Anfang. Durch theilweise Zusammenziehungen der Masse entstanden Oeffnungen, in welche Wasser eindrang, und hierdurch entstanden die ungeheuren Vulkan-Ausbrüche, die einen Theil der Oberfläche hoben, während ein anderer eingedrückt wurde, die Berge bildeten und weit erstreckte Absetzungen aus dem primitiven Ocean veranlaßten. Umwälzungen dieser Art müssen in den frühesten Epochen der Natur sehr dicht auf einander gefolgt sein, und die einzigen Ueberreste von lebenden Wesen, die sich in den Lagern vorfinden, welche als Denkzeichen dieser Revolutionen geblieben, sind von Pflanzen, Fischen, Vögeln und eierlegenden Reptilien, Geschöpfe, die unter einem solchen Kampfe der Elemente noch am besten existiren konnten. Als später diese Umwälzungen weniger häufig stattfanden, der Erdball mehr abgekühlt war, und die Verschiedenheit in seinen Temperaturen durch die Gebirgsketten besser beibehalten wurde, entstanden als seine Bewohner vollkommenere Thiere, von denen gegenwärtig viele, wie z. B. das Mammuth, Megalonyx, Mega-

**iberium, die gigantische Hyäne, wieder untergegangen sind. In dieser Periode scheint die Temperatur des Meeres nicht viel höher gewesen zu sein als jetzt, und die Veränderungen, die durch manche zufälligerweise geschehene Durchbrechungen desselben entstanden, scheinen keine festgewordenen Gebirgsarten nach sich gelassen zu haben. Allein eine von diesen Durchbrechungen scheint von bedeutender Erstreckung und längerer Dauer gewesen zu sein, und die Entstehung aller jener abgeschliffenen Steine, des Kiesel und Sandes, die wir nun gewöhnlich Diluvial-Ueberreste nennen, veranlaßt zu haben; und es ist wahrscheinlich, daß diese Wirkung im Zusammenhange stand mit der durch vulkanisches Feuer verursachten Hebung von neuem Festland auf der südlichen Hemisphäre. Sobald sich die Ordnung der Dinge so festgestellt hatte, daß die schrecklichen Revolutionen, die von dem gestörten Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der abkühlenden und der erhitzenden Kräfte verursacht wurden, nicht mehr zu befürchten waren, wurde der Mensch geschaffen, und seit dieser Periode haben sich in dem physischen Zustande des Erdballs wenige Veränderungen zugetragen. Im Zusammenhang mit dieser, hier angenommenen Hypothese muß erinnert werden, daß die gegenwärtige feste Oberfläche der Erde nur eine dünne Rinde ist, welche einen glühend flüssigen Kern einschließt, daß wir also wohl noch nicht von der Gefahr einer durch Feuer bewirkten Catastrophe uns für befreit halten können.**

Wiewohl die hier entwickelten Ideen nur als eine Hypothese zu betrachten sind, — als einer der Ruhepunkte, auf denen die Einbildungskraft bei Betrachtung dieses Gegenstandes verweilen kann, so

sind doch Thatsachen vorhanden, welche beweisen, daß die Erde im Inneren eine höhere Temperatur habe, als auf der Oberfläche, nämlich die Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben, und die Menge von warmen Quellen, die fast in allen Ländern in der Tiefe entspringen. Daß den Vulkanen dieser allgemeine und einfache Umstand zu Grunde liege, ist eine der Ordnung der Dinge gemäßere Ansicht, als sie von partiellen chemischen Wirkungen, wie der Einwirkung von Luft und Wasser auf die brennbaren Radicale der Alkalien und Erden, abzuleiten, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, daß auch diese unter der Rinde des Erdkörpers vorhanden sein und einige der Wirkungen des vulkanischen Feuers bedingen können; und meine Ideen hieüber möchten nun um so mehr Vertrauen verdienen, als ich selbst lange Zeit die Ursache der vulkanischen Ausbrüche den chemischen Wirkungen jener brennbaren Metalle zuschrieb, und zur Bestätigung dieser Vorstellung fruchtlose und nicht selten gefährliche Versuche anstellte.“

In Betreff der vielen, stets mißglückten Versuche, die Lehren der Geogonie mit der Mosaischen Schöpfungsgeschichte in Einklang zu bringen, bemerkt Davy: „auch bei der Ueberzeugung von dem göttlichen Ursprung des Schöpfungsbüches, muß doch zugegeben werden, daß es nicht zur Absicht hatte, den Juden ein System der Philosophie zu geben, sondern Gesetze für Lebensweisheit und Moral; ein großer Mann und wahrer Christ erhob daher vor zwei Jahrhunderten seine Stimme gegen diese Anwendung des Worts der heiligen Schrift, und gegen die oft geschehenden Aenderungen ihres Sinnes in der Absicht, sie mit menschlichen Vorstellungen übereinstimmend zu machen,“ „wodurch, sagt Lord Ba-

con, nicht allein falsche philosophische Systeme, sondern auch ketzerische Religionsbegriffe entstanden; wäre es recht, die heilige Schrift auf solche Weise auszulegen, und darin wissenschaftliche Systeme zu suchen, so hätte Galilei seine Verfolgung verdient, und wir müßten noch glauben, daß sich die Sonne um die Erde drehe.“

Die Vorstellungsweise von der Bildung der secundären Gebirgsarten nach der Hutton'schen Theorie, widerlegt Davy folgendergestalt: „Er nimmt an, daß die Erdoberfläche unaufhörlich zermalmt und vom Wasser abgespült werde, so daß ihre Masse zuletzt auf den Boden des Meeres gelange, wo sie unaufhörlich wechselweise durch Feuer wieder fest werde, sich erhöhe und regenerire, und die Ruinen der alten Welt die Grundmasse zu einer neuen werden. Er setzt stets dieselben Typen für todtte und lebende Körper voraus, und nimmt an, daß die Ueberreste von Gebirgsarten, Pflanzen und Thieren aus einem Zeitalter eingeschlossen enthalten seien in den Gebirgsarten, die in einem anderen Zeitalter von dem Grunde des Oceans aus emporgehoben werden. Wäre diese Ansicht richtig, so müßte man in den ältesten secundären Lagern nicht allein die Ueberreste von noch gegenwärtig auf der Erde lebenden Wesen, sondern auch die Producte menschlicher Arbeiten finden, da der Mensch unter den auf der Erde lebenden Geschöpfen das kräftigste und am meisten ausgebreitete ist. Allein dieß ist nicht der Fall. Jedes Stratum von secundären Gebirgsarten hat seine eigenen, gegenwärtig untergegangenen Species von Pflanzen und Thieren. In den untersten und folglich zuerst gebildeten sind sogar Pflanzen-Ueberreste selten; in den darauf folgenden finden sich Schnecken und Pflanzen zusam-

men; in den folgenden kommen Knochen von Fischen und eierlegenden Reptilien vor; darauf kommen, mit letzteren, Knochen von Vögeln; in einer noch jüngeren Klasse von Lagern findet man ausgestorbene Geschlechter von Säugethieren, und nur in den wenig verschmolzenen Lagerungen, der sogenannten Diluvial-Formation, findet man Knochen von noch lebenden Säugethieren-Species, untermengt mit Knochen von untergegangenen Geschlechtern. Allein in keiner von diesen, sogenannten secundären, tertiären oder diluvialen Formationen hat man Ueberreste vom Menschen oder dessen Kunstwerken gefunden. Ich halte es für unmöglich, daß man nicht bei Betrachtung der organischen Ueberreste, die sich in einer der älteren secundären Straten, z. B. im Lias-Kalkstein oder seinen gleichzeitigen Formationen, finden, die Ueberzeugung gewinne, daß die lebenden Wesen, von denen sie herkommen, einer, von der gegenwärtigen sehr verschiedenen Ordnung der Dinge angehört haben. Die riesenhaften Gewächse, den Palmen unter dem Aequator am ähnlichsten, und die nur in sehr hohen Temperaturen existiren konnten; die ungeheuren Schildkröten, die man Megalosauri genannt hat, statt der Füße mit Schwimmlößen versehen, und gekleidet in Schuppen und mit den größten Wallfischen an GröÙe wetteifernd oder sie übertreffend; und die großen Amphibien, die Plesiosauri, mit, den Schildkröten ähnlichen Körpern, aber Hälsen länger als die Körper, vermuthlich um von dem auf seichteren Stellen des Meeresbodens wachsenden Grase leben zu können; — alle diese Geschöpfe scheinen einen Zustand anzudeuten, unter welchem ein niedriges Land und weit ausgedehnte Strände aus einem unermess-

an, über ruhigen Ocean aufstiegen, und während  
 der noch keine hohe Gebirgsrücken vorhanden  
 waren, die eine Verschiedenheit in der Temperatur  
 und Winde und Stürme hätten hervorbringen kön-  
 nen. Würde die gegenwärtige Erdoberfläche bis  
 zum Meeresboden herabgesenkt werden, oder würde  
 eine große Revolution verursachen, daß, was ge-  
 genwärtig Land ist, zuerst mit Wasser bedeckt, und  
 dann es mit einer fest werdenden Masse von  
 Schlamm und Schlamm verhüllt worden wäre, wieder  
 eine vulkanische Kraft daraus emporgehoben würde,  
 so verschieden würden nicht seine Charactere von  
 den aller jetzigen secundären Formationen sein.  
 Die Hauptzug darin würden ohne Zweifel die Ueber-  
 reste menschlicher Werke ausmachen; behauene  
 Steine, Statuen von Marmor und Bronze, Geräth-  
 schaften von Eisen und Bein würden an den mei-  
 sten Stellen dieses neuen Stratum viel allgemeiner  
 vorkommen, als die Ueberreste der niederen Thiere.  
 Die Säulen von Pästum und Agrigentum, oder die  
 steinernen Brücken von Eisen und Granit über die  
 Flüsse würden sehr auffallend mit den Knochen  
 von Krokodillen oder Sauri in den älteren, oder  
 mit den Knochen von Mammoth und Elephas pri-  
 migen in den diluvialen Lagern contrastiren. Je-  
 der, der über diesen Gegenstand nachdenkt, wird  
 sich überzeugen, daß das verhältnißmäßig späte Auf-  
 treten sowohl der gegenwärtigen Ordnung der Dinge  
 als des Menschen, als Beherrschers der Erde, eben  
 so sehr ist, wie die Zerstörung einer vorweltlichen  
 Ordnung mit anderen lebenden Formen, von  
 denen nun nichts mehr Entsprechendes im Leben ge-  
 funden wird, und deren Ueberreste bewundernswer-  
 de Monumente der Revolutionen der Natur sind.“

Electrischer  
Zustand der  
Gänge.

Foxe \*) führt einige mit dem electromagnetischen Multiplicator angestellte Versuche an, die beweisen sollen, daß verschiedenartige Gänge entgegengesetzte Electricitäten haben; allein diese Resultate können auch in sehr unbedeutenden, mit dem electrischen Zustand der Gänge in keinem Zusammenhang stehenden Umständen ihren Grund haben, so wahrscheinlich es auch übrigens ist, daß im Innern der Erde die Electricität nirgends im Gleichgewicht sei, so oft Wasser mit Körpern in Berührung kommt, die durch Berührung entgegengesetzte Electricitäten annehmen.

Temperatur  
u. Salzgehalt  
des Oceans.

Lenz \*\*), ein Begleiter Kotzebue's auf dessen Reise um die Welt in den Jahren 1823 bis 1826, hat über die Temperatur und den Salzgehalt des Oceans sehr interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Temperatur des Meeres mit der Tiefe abnimmt vom 45 Gr. nördlicher Breite bis zum Aequator. Die Versuche wurden nicht auf größere Tiefen als 1000 Faden angestellt; in den Breiten von 53° bis 45° ist die Temperatur + 10°, und nimmt so langsam ab, daß sie noch auf 400 Faden dieselbe ist; alsdann nimmt sie unter der Oberfläche um so rascher ab, je mehr man sich dem Aequator nähert. Die niedrigste, in der Tiefe beobachtete Temperatur war + 2°,2, und wo diese in einer gewissen Tiefe angetroffen wurde, blieb sie auch in einer noch tieferen unverändert. In je höheren Breiten die Untersuchungen vorgenommen werden, um so mehr nähert sich die Stelle, wo die Temperatur 2°,2 an der Meeres-Oberfläche ist; allein Lenz hatte nicht Gelegenheit auszumitteln,

\*) Journal de Ch. med. VI. 690.

\*\*) Poggendorff's Annal. XX. 73.

in welcher Breite sich diese Temperatur bis zur Meeresfläche erhöht. — Aus den Versuchen über den Salzgehalt des Oceans ging hervor, daß das atlantische Meer einen größeren Salzgehalt habe als die Südsee, das indische Meer dagegen in der Nähe des atlantischen salziger ist, als in der Nähe der Südsee. In diesen beiden Meeren gibt es ein nördliches und ein südliches Maximum von Salzgehalt; das Minimum zwischen diesen beiden fällt in das atlantische Meer einige Grade nördlich vom Aequator. In dem atlantischen Meer ist der westliche Theil salziger, als der östliche; die Südsee scheint in allen Längen gleichen Salzgehalt zu haben. Das größte specifische Gewicht des Wassers im atlantischen Meere fiel in das nördliche Maximum, bei  $20^{\circ}$  nördl. Breite und  $40^{\circ}$  westl. Länge von Greenwich, und betrug 1,028550. Das südliche Maximum bei  $20^{\circ},11$  südlicher Breite und  $87^{\circ},33$  westlicher Länge 1,028333. Das nördliche Maximum in der Südsee bei  $22^{\circ}$  nördl. Breite war 1,027176, und das südliche bei  $17^{\circ}$  südl. Breite war 1,028086. Es traf bei  $119^{\circ}$  westlicher Länge ein und war die einzige Stelle, wo das spec. Gewicht in der Südsee bis zu 1,028 ging; von diesen Maximums nimmt der Salzgehalt sowohl nordwärts als südwärts ab. Das Minimum war im atlantischen Meer in der Nähe des Aequators 1,02595, und bei  $54^{\circ},49$  nördl. Breite 1,025345. In der Südsee war das Minimum auf  $12^{\circ}$  südlich vom Aequator 1,02550, und bei  $55^{\circ},11$  nördl. Breite 1,024971. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten im Salzgehalt scheinen in der an ungleichen Stellen ungleich starken Verdunstung des Meerwassers zu liegen. Darum fällt das Minimum am Aequator in die Stellen, wo fast beständig ruhige Luft herrscht, und bei den Maximums ist die



Verdunstung, zufolge der von einer hohen Temperatur unterstützten Wechsel der Witterung, auch am größten. Vermuthlich liegt dem ungleichen Salzgehalt des atlantischen Meeres auf ungleichen Seiten eine gleiche Ursache zu Grund.

Niveau-Ver-  
schiedenheit  
des Meeres  
auf beiden  
Seiten der  
Landenge von  
Panama.

Bei Nivellirungsversuchen an der Landenge von Panama, die zur Bestimmung verschiedener Umstände, in Betreff einer zwischen dem atlantischen und stillen Meere beabsichtigten Canal-Verbindung, von Lloyd \*) angestellt wurden, ergab es sich, daß bei Panama die mittlere Höhe der Wasserfläche des letzteren um 3,52 engl. Fufs höher ist, als die des atlantischen Meeres bei Chagres.

Vulkane in  
Central-  
Asien.

Die Existenz von Vulkanen in dem mittleren Theile von Asien, mehrere Hunderte Meilen vom Meere entfernt, die man lange aus dem Grunde bezweifelte, daß man die Nähe des Meeres als eine unumgängliche Bedingung zu Vulkan-Ausbrüchen betrachtete, ist durch Mittheilungen von A. v. Humboldt bestätigt worden \*\*). Derselbe stellt die Ansicht auf, daß diejenige Einsenkung von Asien, von welcher das caspische Meer den tiefsten Theil ausmacht, dessen Spiegel um 300 Fufs tiefer liegt, als der des Weltmeers, durch vulkanische Erhebung von Persien und anderer, in gewisser Entfernung davon gelegener höherer Länder, vielleicht auch des tartarischen Hochlandes, entstanden sei.

Erdbeben.

Die Anzahl der im J. 1830 bemerkten Erdbeben ist nicht groß gewesen. Den 26. Jan. bemerkte man in Lucca von  $\frac{1}{4}$  4 bis  $\frac{1}{4}$  6 Morgens 3 kleinere Erdstöße; den 7. Februar um 10 Uhr Morgens in Agram ein geringer Stofs. Den 9. März stürzte in

\*) Poggendorff's Annal. XX. 131.

\*\*) A. u. O. XVHL 1. u. 319.

**Folge eines Erdbebens im Kaukasus ein großer Theil eines hohen Berges in ein fruchtbares Thal hinab und zerschmetterte über 500 Menschen, die ihre Zuflucht im Tempel gesucht hatten. Kleinere Stöße wurden zu Mühlhausen bemerkt; zu St. Louis und Basel ein starker Stoß, von einem rollenden Getöse, wie aus grobem Geschütz, begleitet; und endlich haben ganz kürzlich die Zeitungen undetaillierte Angaben über ein Erdbeben in China berichtet, welches sich sehr weit erstreckt und 12 Städte zerstört haben soll, wobei mehr als eine Million Menschen umgekommen wäre.**

---

---

**Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.**

---

**J a h r e s - B e r i c h t**  
über  
**d i e F o r t s c h r i t t e**  
der  
**physischen Wissenschaften**  
von  
**Jacob Berzelius.**

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,  
den 31. März 1832.

---

Aus dem Schwedischen übersetzt  
von  
**F. Wöhler.**

---

*Z w ö l f t e r J a h r g a n g.*

---

**T ü b i n g e n ,**  
**b e i H e i n r i c h L a u p p .**  
**1 8 3 3 .**

Ure's Thermostat  
Neumann's Pyrometer.

*Electricität.* *A. Frictionselectricität.* Accumulation der El.  
Vertheilungszustand der El.  
Porzellan, ein Material zu Electrisirmaschinen  
Chemische Wirkungen der Meteor-Electricität  
*B. Contactselectricität.* Richtigkeit ihrer Existenz  
Abnahme und Wiederherstellung der Kraft in der hydroelectr. Kette

*Magnetismus.* Galvanometrische Versuche  
Beweise gegen u. für Ampère's Theorie vom gewöhnl. Magnet  
Versuche von Faraday, zu Gunsten von Ampère's Ansicht  
Die magnetische Polarität nur durch solche Körper unterbrechbar, die Polarität annehmen können  
Verstärkte electromagnetische Polarität in einem Hufeisenmagnet aus weichem Eisen

*Thermomagnetismus*

*Magnetische Polarität der Erde*

*Allgemeine* Capillarität  
*physikalische* Ausfließen von Flüssigkeiten

*Verhältnisse:* Stillstehende Wellen um unbewegliche Körper in fließendem Wasser

Bewegung eines Pendels in der Luft

*Meteorologie* Ursache der Passatwinde und der täglichen Veränderungen des Barometers

Entstehung des Hagels

*Allgem. Verh. d. Gase.* Vermögen der Gase, dünne Häute zu durchdringen  
Wägung der Gase

Zusammendrückung von Gasen

Ueber die relativen Gewichte der Atome

*Isomerie,* Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen

*Metalloide u.* Wasserstoff, Verbrennung

*ihre Verbindungen unter* Kohlenwasserstoff

*einander.* Schwefelwasserstoff

Stickgas-Bereitung

Phosphor, dessen Entzündung in verdünnter Luft

Chlorschwefel

Schwefelkohlenstoff, Tension seines Gases

Bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff

Chlorjod

Brom- und Jod-Kiesel

Chloreyan

*Oxyde und* Wasser, seine höchste Dichtigkeit

*Sauerstoff-* Unterschweiflige Säure

*säuren der* Schweflige Säure mit Jodwasserstoffsäure

*Metalloide.* Darstellung der schwefligen Säure

	Seite
Salpetersäure, gibt mit Schwefelwasserstoff Ammoniak	84
Chlor, dessen Oxydationsstufen	85
Ueberchlorsäure u. deren Bereitung	88
Verbindung von Chlor mit Stickoxydgas	90
Jodoxyd	90
Jodsäure, neue Darstellungsweise	91
Knallsäure	93
<i>Metalle.</i> Chrom, Reduction	96
a) <i>Electro-negative.</i> Chromoxyd, grünes	97
Schwefelchrom	97
Selen, Verhalten zum Licht	97
Vanadin	97
Antimon, Reduction aus Schwefelantimon	98
Geruch des Antimondampfes	98
Kermes	99
Tellur	100
b) <i>Electro-positive Me-</i> Schwefelbarium und Schwefelstrontium	103
<i>talle.</i> Atomgewicht der Baryterde	104
Manganoxydul	106
Eisen, Verwahrung vor Rost	106
Eisenoxyd-Oxydul	106
Krystallisirtes Eisenoxyd	108
Zinkoxyd	108
Nickel, kein edles Metall	108
Wismuthoxyd, schwarzes	109
Zinn, Löslichkeit in Salzlösungen	110
Kupfer, Verbindung mit Phosphor auf nassem Wege	111
Kupferoxydul	111
Silberamalgam	112
Zinnober auf nassem Wege	113
Platinschwamm	113
Iridiumschwamm	114
Goldpurpur	114
<i>Salze.</i> Salpetrigsaure Salze	115
Ueberchlorsaure Salze	117
Bromsaure Salze	120
Knallsaure Salze	120
Weinsaure Salze	128
<i>Einzelne</i> Chlorsaures Kali	133
<i>Salze,</i> Antimonoxyd-Kali	134
a) mit Alkali Jodsaures Natron	134
u. alkalischen Zweifach kohlensaures Natron	135
<i>Erden.</i> Salpetersaures Ammoniak	135
Kohlensaures Ammoniak	136
Unterschwefligsaure Baryterde	136
Bromstrontium	136
Künstlicher kohlensaurer Kalk	137
Chlorigsaure Kalkerde (Chlorkalk)	138
Schwefelsaure Talkerde, Prüfung auf schwefels. Natron	140

<b>b) Metall- oxydsalze.</b>	Mangansalze, ihre rothe Farbe
	Manganchlorür
	Schwefelsaures Manganoxydul
	Schwefelsaures Eisenoxydul
	Titansäures Eisenoxyd
	Berlinerblau
	Zinkoxydsalze
	Jodblei
	Basisches chromsaures Bleioxyd
	Chromsaures Bleioxyd
	Essigsäures Bleioxyd
	Quecksilberbromür
	Jodquecksilber
	Quecksilbercyanid
	Quecksilbercyanid mit Bromüren
	Quecksilbercyanid mit Jodkalium
	Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd
	Weinsäures Quecksilberoxydul-Kali
	Bromplatin-Kalium und Natrium
	Bromgoldkalium
	Schwefelsaures und phosphorsaures Antimonoxyd
	Tellurchlorür
<b>Chemische Analyse.</b>	Quantitative Scheidung von Chlor und Brom
	Desgl. von Chlor und Jod
	Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure
	Trennung von Kali und Natron
	Scheidung der Strontianerde von Baryterde
	Quantitative Bestimmung kleiner Mengen Kalkerde
	Scheidung des Eisenoxyds von Eisenoxydul und einigen anderen Metalloxyden
	Trennung von Blei und Wismuth
	Trennung von Antimon und Zinn
<b>Die chemischen Formeln</b>	Entdeckung von Metallgiften in organischen Materien

## *Mineralogie.*

<b>Neue Mine- ralien.</b>	Neues Antimonerz
	Neue Tennantit-Art
<b>a) Metall- sche.</b>	Vanadinsäures Bleioxyd
	Plambocalcit
	Pelokonit
	Wolchonskoit
<b>b) Nichtme- tallische.</b>	Xanthit
	Wörthit
	Pyrargyllit
	Amphodelit

## VII

	Seite
	175
<i>Bekannte Mineralien.</i>	175
	176
	177
	178
	179
	179
<i>Oxydirte Mineralien.</i>	179
	180
	180
	181
	182
<i>Silicate.</i>	185
	185
	186
	187
	187
	188
	189
	190
	190
	190
	191
	192
	192
	192
	193
	193

## *Pflanzenchemie.*

<i>Analyse organischer Stoffe</i>	195
	197
<i>Pflanzen-säuren.</i>	199
	200
	200
	201
	202
	203
	203
	205
	208
	210
	211
<i>Vegetabili-sche Salz-basen.</i>	211
	212
	212



Strychnin und Brucin  
 Chinin und Cinchonin  
 Entdeckung von Cinchonin in schwefels. Chinin  
 Bromwasserstoffsäures Cinchonin mit Quecksilbercyanid  
 Corydalin

Atropin und Hyoscyamin

Coniin

Pikrotoxin

Guaranin

*Indifferente  
 Pflanzen-  
 stoffe.*

Zucker

Trennung von Zucker und Gummi

Mannazucker

Moosstärke

Gummi

Pflanzenwachs und Bienenwachs

Flüchtige Oele, Trennung bei Analysen

Flüchtige Oele mit Jod

Terpenthinöl

Bittermandelöl

Bittermandelwasser

Caryophyllin

Stearopten aus Nelkenöl

Pomeranzenblüthwasser

Stearopten aus dem Oel von *Ocimum basilicum*

Senföl

Cajeputöl

Flüchtiges Oel aus *Ledum palustre*

Asar

Flüchtiges Oel aus *Asarum*

Betulin

*Harze.*

Analysen von Harzen

Jalappenharz

Harz von *Euphorbium*

Drachenblut

Harz und Wachs von Wachholderbeeren

Terpenthin mit Magnesia

Copaivabalsam

Dessen flüchtiges Oel

Baume de Copalme

Gerbstoff

Bittere Extracte, Verhalten zu Kohle

Bitterstoff in *Trifolium aquaticum*

Bitterstoff aus *Teucrium scordium*

Aloëbitter

Farbstoffe des Krapps

Vulpulin

Cinin

Salicin

Piperin

## IX

	Seite
<b>Caffein</b>	261
<b>Kaffe-Aroma</b>	262
<b>Sulfosinapirin</b>	263
<b>Mudarín</b>	269
<b>Krystallisirter Stoff aus Elaterium</b>	270
<b>Liriodendrin</b>	271
<b>Fagin</b>	273
<b>Imperatorin</b>	273
<b>Schillerstoff</b>	274
<b>Krystalle in der Vanille</b>	275
<b>Berberin</b>	275
<b>Asparagin</b>	276
<b>Carotin</b>	277
<b>Granadin</b>	278
<b>Flechtenbitter</b>	278
<b>Eigner Stoff aus Amygdalus Persica</b>	279
<b>Analyse des Opiums</b>	279
<b>Mittel, welche die Weingährung verhindern</b>	280
<i>Gährung und ihre</i> <b>Ammoniak in gegohrenen Getränken</b>	281
<i>Producte.</i> <b>Analyse der Hefe</b>	281
<b>Alkoholgehalt des Weins</b>	283
<b>Methode zu finden, aus was ein Spiritus destillirt ist</b>	283
<b>Reinigung des Weingeistes vom Fuselöl</b>	284
<b>Rother Stoff von Alkohol mit Salpetersäure</b>	285
<b>Weinschwefelsäure, Zusammensetzung</b>	285
<b>Salpeteräther, der nicht sauer wird</b>	287
<b>Hydrothionäther</b>	289
<b>Chloräther</b>	289
<b>Chloral</b>	294
<b>Neuer Chlorkohlenstoff</b>	298
<b>Schwerer Chloräther</b>	298
<b>Sauerstoffäther</b>	300
<b>Aethersalze</b>	300
<i>Producte der</i> <b>Destillation von Bleizucker. Brenzessiggeist</b>	303
<i>trocknen</i> <b>Paraffin, Naphtalin und Eupion</b>	307
<i>Destillation.</i> <b>Analysen von Pflanzentheilen</b>	312

## T h i e r c h e m i e.

<b>Untersuchungen über das Blut</b>	314
<b>Speichel</b>	321
<b>Milchsäure</b>	321
<b>Milchzucker</b>	321
<b>Fett, ranziges</b>	322
<b>Fett mit Phosphor</b>	322
<b>Allantoiasäure</b>	323
<b>Cantharidin</b>	323

**Krankheits- Untersuchungen verschiedener Flüssigkeiten von Cholera-  
Producte. kranken**

**Ausgebrochene Materie bei Gastrodynie**

**Tuberkeln bei einem Pferde**

**Desinfection durch Wärme**

**Producte von Knochengallerte**

**der Verän- Paraffin von Thierstoffen**

**derung von**

**Thierstoffen.**

## *Geologie.*

**Zunahme der Temperatur im Innern der Erde**

**De la Beche's: Sections and View's etc.**

**Nerita**

---

## Physik und Chemie.

part, dessen Untersuchung über die Hörbarkeit  
Töne ich im letzten Jahresberichte p. 2. an-  
te, hat dieselbe auch in Beziehung auf die tie-  
Töne fortgesetzt \*). Man nahm an, die geringste  
al einfacher Schwingungen, die zu einem zu-  
abhängenden Ton verschmelzen könne, sei 32  
Sekunde, und dies sei also der tiefste hör-  
Ton; allein es ist klar, daß wenn man Töne  
bringen könnte, bei denen ein jeder Schwin-  
-Eindruck länger als  $\frac{1}{16}$  Sekunde dauerte,  
Töne noch tiefer sein würden. Dies zu  
stellen, bediente er sich einer ähnlichen  
richtung, wie für die hohen Töne. Wenn ein  
tes Rad mit einer gewissen Geschwindigkeit  
dreht, und ein Kartenblatt nahe daran und  
al auf die Ebene des Rades gehalten wird, je-  
so, daß es nicht von den Zähnen des Rades  
ffen werden kann, so muß offenbar ein jeder  
auf der einen Seite der Karte Luft zusammen-  
en, und auf der andern Seite sie verdünnen;  
hen diesen beiden findet ein Augenblick statt,  
das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, näm-  
der Augenblick, wo der Zahn an dem Rande  
Karte vorbeigeht. Die Wiederherstellung die-

*Schall.*  
Gränze der  
Hörbarkeit  
tiefer Töne.

ses Gleichgewichts ist von einem Tone begleitet, der aus derselben Ursache entsteht, wie der Ton, der entsteht, wenn man von einem Federköcher plötzlich den Deckel abzieht.

Es kam nun darauf an, einen jeden dieser Töne so lange anhaltend zu machen als möglich, um, mit Verminderung ihrer Anzahl in einer gegebenen Zeit, einen ausgehaltenen Ton zu behalten. Diefs wurde auf die Weise bewerkstelligt, daß eine Eisenstange von  $2\frac{1}{2}$  Fufs Länge, 3 Zoll Breite und 6 Linien Dicke an eine rotirende Achse befestigt wurde, die sie in der Mitte der breiteren Seite schnitt. Als diese nun in eine rotirende Bewegung versetzt wurde, während auf jede Seite der Achse dünne Brettchen hinlänglich fest und so gesetzt wurden, daß die rotirende Eisenstange nahe daran vorbeiging, ohne sie aber zu berühren, entstand ein so starker Ton, daß weder menschliche Stimmen noch Orgelpfeifen davor gehört werden konnten. Nach einem Mittel aus dem Urtheil mehrerer Personen, wurde dabei ein ausgehaltener Ton von 14 bis 16 einfachen Schwingungen in der Minute erhalten. Allein es ist klar, bemerkt Savart, daß wenn man die Eisenstange verlängert, und folglich der Eindruck eines jeden einzelnen Stosses länger dauert, man eine geringere Anzahl einzelner Schwingungen bedarf. Hieraus scheint zu folgen, daß es keine Grenze der Hörbarkeit sowohl von tiefen als hohen Tönen geben möchte, wenn man bei den ersteren den Eindruck auf das Gehörorgan von jedem einzelnen Stosse, woraus der Ton gebildet wird, verlängern, und bei den letzteren hinreichend verkürzen könnte.

Leitung des  
Schalles

Wheatstone \*), dessen Versuche über die sogenannte Polarisation des Schalles im Jahresbe-

\*) Journal of the Royal Institution. II. 223.

richt 1825 p. 3. angeführt wurden, hat einige Versu-  
 che beschrieben, die zum Endzweck hatten, vermit-  
 telt eines starren Metalldrathes musikalische Töne  
 von einem Instrument auf ein anderes zu übertra-  
 gen. Leitet man z. B. von einem Fortepiano einen  
 Metalldrath, rechtwinklig von dem Resonanzboden  
 des Instruments und in einiger Entfernung von dem  
 Stege, zu einem andern Fortepiano, einer Guitarre  
 oder Mandoline u. dgl., und zwar ebenfalls recht-  
 winklig, auf den Resonanzboden, so wiederholt das  
 letztere Instrument die Töne, welche von dem er-  
 steren hervorgebracht werden; befinden sich beide  
 in verschiedenen Zimmern eines Hauses, so hört  
 man das secundäre Instrument tönen, ohne etwas  
 von dem unmittelbaren Ton desjenigen Instrumen-  
 tes zu hören, auf welchem gespielt wird. Geht der  
 Drath durch zwei Wohnungen, so hören die Per-  
 sonen, welche sich in dem Zimmer der zwischen-  
 liegenden Wohnung befinden, durch die der Drath  
 geführt ist, nicht mehr von den Tönen, als auf ge-  
 wöhnlichem, unmittelbarem Wege zu ihnen gelan-  
 gen kann, d. h. eben so wenig, wie wenn der  
 Drath gar nicht vorhanden wäre. Wenn der ton-  
 leitende Drath gebogen werden muß, so pflanzt  
 er zwar den Ton noch fort, allein in dem Maasse  
 schwächer, je mehr sich die Biegung einem rechten  
 Winkel nähert (gleich viel ob der Winkel scharf  
 oder abgerundet sei); allein darüber hinaus nimmt  
 der Ton wieder zu in dem Maasse, als der Win-  
 kel spitzer wird, so daß er fast unvermindert ge-  
 hört wird, wenn der umgebogene Theil mit dem  
 andern parallel ist.

durch feste  
 lineare Leiter.

Durch eine eigne, sehr einfache Vorrichtung  
 hat Cagniard-Latour \*) gezeigt, daß man in

Hydraulischer Ton.

\*) Le Lycée, 15. Dec. 1831.

Wasser Töne hervorbringen kann vermittelst einer Pfeife, von etwas anderer Einrichtung, als die gewöhnlichen sogenannten Sifflets haben. Er nennt diese Pfeife Conduit Siffleur, und der Versuch wurde unter Wasser mittelst einer an die Pfeife angebundenen Cautschuckblase gemacht, indem diese abwechselnd zusammengedrückt wird und sich wieder ausdehnt. Indem er, wiewohl auf indirectem Wege, eine Vergleichung zwischen den hydraulischen Tönen folgender Flüssigkeiten anstellte, fand er, daß, unter übrigens gleichen Umständen, von einer 20 Zoll hohen Säule, folgende Anzahl von Schwingungen in der Sekunde erhalten werden:

Reines Wasser . . . . .	1,478
Alkohol von 36° Baumé . . . . .	1,400
Lösung von Chlorcalcium von 13° . . . . .	1,488
Schwefelsäure von 66° . . . . .	1,280
Salzsäure von 21° . . . . .	1,472
Quecksilber . . . . .	640

Der Ton von letzterem war trompetenartig.

Eigne Art  
von Klangfi-  
guren.

Bei seinen Versuchen über die sogenannten Klangfiguren hatte Chladni bemerkt, daß leichte Körper, wie die abgeschabten Pferdehaar-Theilchen vom Violinbogen, Lycopodium u. dgl., ganz andere Figuren bildeten, wie schwerere, namentlich Sand, der stets von den am stärksten erschütterten Stellen auf die ruhenden zurückgeworfen wurde, während dagegen die leichteren Körper sich gerade auf den ersteren sammelten. Die Erklärung dieses Verhaltens war nicht befriedigend. Durch eine Reihe gut ausgeführter Untersuchungen hat nun Faraday \*) gezeigt, daß die von leichten Körpern gebildeten

---

\*) Philosophical Magazin and Annals of Philosophy, X. 42.  
Phil. Transact. of the Royal Soc. 1831. p. 1.

Figuren in Folge der Strömungen entstehen, welche der tönende Körper in der Luft oder dem umgebenden Medium erregt; daß also Luftströme die leichten Körper nach andern Richtungen führen, als wohin die Bewegung des tönenden Körpers sie zu führen strebt, und wohin die schwereren, deren Bewegung nicht von der Luft bestimmt wird, geworfen werden. So fand er, daß im luftleeren Raum sich Lycopodium wie Sand verhielt, und auf einer unter Wasser tönenden Scheibe verhielt sich der Sand wie das Lycopodium in der Luft, weil die Strömungen im Wasser die Bewegung des Sandes bestimmten.

In einem ganz interessanten Anhang zu dieser Abhandlung führt Faraday Untersuchungen über diejenigen Bewegungen an, die auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entstehen, mit denen ein tönender Körper in Berührung gesetzt wird. In Betreff des Näheren muß ich auf die Abhandlung verweisen.

Eine eigenthümliche Art der Hervorbringung von Tönen ist von Trevellyan beobachtet worden. — Derselbe fand, daß wenn ein vierseitiges Stück Eisen (a poker) an dem einen Ende mäßig erhitzt, mit diesem heißen Ende auf ein Stück Blei und mit dem kalten auf die Ebene, worauf das Bleistück lag, gelegt wurde, beim Erkalten ein Ton entstand. Faraday \*) hat gezeigt, daß dies, unter gleichen Umständen, auch mit anderen Metallen als Blei und Eisen statt findet. Die Ursache des Tones schreibt er einer Erschütterung zu, in welche das Metall dadurch versetzt wird, daß der Punkt auf dem Blei oder dem kalten Metalle, der am stärksten erhitzt wird,

Töne durch  
Berührung  
eines erhitz-  
ten Metalles  
mit einem  
kalten.

\*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 141. Journ. of the Roy. Inst. II. 119.



sich hervorhebt und in Folge der Ausdehnung zur Seite schiebt, wodurch ein anderer Punkt in bessere Berührung kommt, stärker erwärmt wird und in seiner Stellung sich auf gleiche Weise verändert. Indem dergestalt das erhitze Metall, in unendlich kleinen Zeiträumen, von einem Punkt der einen Seite auf einen anderen Punkt der anderen Seite geworfen wird, entsteht der Eindruck, eines zusammenhängenden Tones.

**Tönen des  
Phosphors  
beim Erstarren.**

Cagniard-Latour \*) beschreibt einen Versuch, wobei durch Erstarren von Phosphor ein Ton entsteht. Man bringt einige Grammen Phosphor in eine weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwa 18 bis 20 Zoll Länge, gießt dann warmes Wasser darauf, so daß der Phosphor schmilzt und die Röhre fast damit angefüllt ist. Stellt man sie nun auf einen Resonanzboden, z. B. von einem Clavier, so hört man in dem Augenblick, wo der Phosphor erstarrt, einen schnell vorübergehenden Ton, ganz ähnlich dem, der entsteht, wenn die mit Wasser gefüllte Röhre dadurch tönend gemacht wird, daß man sie der Länge nach mit einem nassen Tuche reibt.

**Licht.  
Neue Analyse des  
prismatischen  
Farbenbilds.**

Die durch die Brechung im Prisma entstehende Zertheilung des Lichtes in Farben ist verschiedentlich erklärt worden. Newton betrachtete das farblose Licht als das Product der 7 verschieden gefärbten einfachen Lichtstrahlen, wovon ein jeder eine ungleiche Brechbarkeit besäße. Der Umstand, daß 4 dieser Grundfarben durch Vermischung von zweien der 3 übrigen hervorgebracht werden kann, hat immer die Vermuthung unterhalten, daß diese drei, nämlich Roth, Gelb und Blau, die eigentlichen

---

\*) Le Lycée, 24. Nov. 1831.

Hauptfarben im Farbenbilde seien, durch deren Vermischung alle übrigen Farben entstehen. Die Versuche, diese letztere Ansicht zu beweisen, gegen Newton's Gründe für die Annahme von 7 Hauptfarben, sind gewöhnlich mehr oder weniger ungünstig ausgefallen. Neuerlich aber hat Brewster \*) über diesen Gegenstand eine Aufklärung gegeben, die das Verhalten in das rechte Licht zu stellen scheint. Nach seiner Analyse des prismatischen Farbenbildes besteht dasselbe nur aus den 3 Hauptfarben, Roth, Gelb und Blau, die 3 Spectra von gleicher Länge bilden, und die alle drei genau auf dieselbe Stelle fallen. Diese 3 Spectra haben die Eigenschaft, daß die Intensität des Lichts von dem einen Ende bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, wo sie in ihrem Maximum ist, und dann gegen das andere zu wieder abnimmt. Der Punkt, welcher dem Maximum entspricht, fällt bei jeder einzelnen Farbe auf verschiedene Stellen, und die Zunahme vom Ende bis zum Maximum ist nicht gleichförmig oder für jede Farbe gleichartig. Brewster hat dieses Verhalten dadurch anschaulich gemacht, daß er jedes einzelne Spectrum durch eine krumme Linie darstellt. Aus diesem Diagramm folgen sichtlich einige nothwendige Eigenschaften des prismatischen Lichtes, deren Wirklichkeit Brewster auch auf experimentalem Wege dargelegt hat. So hat er gezeigt, daß sich auf jedem Punkt des Spectrums eine Portion farbloses Licht befinden müsse, dadurch entstanden, daß, bei der Erstreckung aller 3 Spectra über dieselbe Oberfläche, so viel farbloses Licht entstehen muß, als aus der auf dieser Stelle befindlichen geringsten Menge farbigen Lichts, mit richtig proportionirten

---

\*) Edinb. Journ. of Science. N. S. V. 197.

Mengen der andern beiden, hervorgebracht werden kann, und daß dieses Licht, da es aus gefärbten Strahlen von vollkommen gleicher Brechbarkeit zusammengesetzt ist, nicht weiter in Farben gebrochen werden kann. Um dieses farblose Licht für sich aufzusammeln, ließ er das gemischte Licht durch durchsichtige Körper von bestimmten Farben gehen, d. h. durch Körper, welche das Vermögen besitzen, Strahlen von gewissen Farben nicht hindurchzulassen, wozu er theils Glas, theils getrockneten klaren Leim (coloured transparent wafers), theils Oele oder die wässrigen Lösungen gefärbter Stoffe nahm. Auf diese Weise erhielt er das weiße Licht von seiner farbigen Beimischung isolirt, und konnte dadurch factisch seine Unveränderlichkeit in allen den Fällen darlegen, wo das gewöhnliche farblose Licht in Farben gebrochen wird. — Auf ähnliche Weise glückte es ihm, die Erstreckung eines jeden einzelnen Farbenbildes über die ganze Oberfläche des gemeinschaftlichen Spectrums zu erweisen. Diese Betrachtungen sind die Grundlage zu einer Menge neuer Untersuchungen über die Eigenschaften des Lichts geworden, womit die Lehre vom Licht ohne Zweifel später bereichert werden wird.

Brewster macht bei dieser Gelegenheit auf eine nicht selten vorkommende physiologische Erscheinung aufmerksam, daß nämlich gewisse Personen die Farben mit solcher Unsicherheit sehen, daß sie nicht zwei Farbennüancen von einander unterscheiden können, besonders nicht diejenigen, welche mehr oder weniger Roth eingemischt enthalten. Nimmt man an, daß für solche Personen das rothe Farbenbild nicht wahrnehmbar sei, sondern nur das blaue und gelbe, so lassen sich alle Einzelheiten die-

ser Unvollkommenheit im Sehorgan ganz einfach erklären \*).

Airy \*\*) hat die Bemerkung gemacht, daß die Erklärung der Brechung des Lichts in farbige Ringe, nach Newton's Annahme der abwechselnden Neigung der Strahlen leicht hindurchzugehen oder leicht reflectirt zu werden, einer experimentalen Prüfung der Art unterworfen werden kann, daß die Unrichtigkeit derselben vollständig dargelegt wird. Nach der Undulationstheorie erklärt man diese Erscheinung bekanntlich mit Interferenz. Ein Experimentum crucis ist, wenn man eine Art Licht erhalten kann, welches von der einen Seite der dünnen Luftschicht, worin sich die farbigen Ringe zeigen, reflectirt werden kann, und von der andern nicht. So lange der Versuch auf die gewöhnliche Weise angestellt wird, daß man nämlich eine Glaslinse auf eine Glasscheibe legt, so daß beide Seiten Glas sind, so kann keine Portion vom Licht eliminirt werden; legt man aber eine Linse auf eine Metallfläche, und ist das auffallende Licht polarisirt und in dem polarisirenden Winkel, so dürfen nach der Undulationstheorie keine Ringe entstehen, während solche dagegen nach der Emanationstheorie sichtbar werden müssen. Wird der Einfallswinkel nach und nach verändert, so müssen anfangs Ringe erscheinen, nachher verschwinden und darauf wiederkommen, allein mit den Complementfarben. Alles dieß traf

Neues Phänomen, gegen die Emanationstheorie streitend.

---

\*) Dalton nimmt an (a. a. O. p. 88.), daß in den Augen der mit diesem Schfehler behafteten Menschen die Glasfeuchtigkeit gefärbt sei, so daß sie weder rothes noch grünes Licht hindurchlasse. Letzteres würde dann heißen: weder mit Blau noch mit Gelb gemischtes Licht.

\*\*) Phil. Mag. and. Ann. X. 141.

bei Anstellung des Versuchs ein, wie es nach der Undulationstheorie vorauszusehen war.

Nobili's  
farbige Ringe.

Nobili \*) hat Betrachtungen über die farbigen Ringe publicirt, über deren Entstehung auf electrochemischem Wege im Jahresberichte 1829 p. 18. das Nähere angeführt ist. Er nennt diese Art Farben-Erscheinung *Metallochromi*, und vergleicht die Beschaffenheit der Farben in den auf einander folgenden Ringen mit den Farben, die in den bekannten Newton'schen Ringen entstehen, mit denen er die metallochromischen nicht übereinstimmend gefunden hat. In Betreff seiner Ideen hierüber muß ich auf seine Abhandlung verweisen, und will hier nur bemerken, daß Nobili's Meinung, als betrachte ich die durch Erhitzen auf polirten Metallen entstehenden Häutchen für Suboxyde, auf einem Mißverständniß beruht, und daß Nobili's Erklärung, diese Farben entstünden durch eine dünne Schicht von Sauerstoff, die sich auf das Metall gelagert habe, ohne sich damit zu verbinden, gewiß nicht annehmbar ist. Zuletzt hat Nobili \*\*) gezeigt, daß diese Ringe, oder richtiger die dünnen Häutchen, durch welche sie hervorgebracht werden, die Eigenschaft besitzen, das Licht zu polarisiren.

Elliptische  
Polarisation  
des Lichts.

Brewster, durch dessen wichtige Arbeiten, wie wir so eben sahen, die Lehre vom Licht noch immer die größten Bereicherungen gewinnt, hat in einer besonderen Abhandlung \*\*\*) die Gesetze und Erscheinungen eines Polarisations-Verhältnisses bei der Brechung gegen Metallflächen untersucht und be-

\*) Neues Jahrbuch für Chemie und Physik. 1831. I. 406. III. 57. und 197.

\*\*) A. a. O. p. 207.

\*\*\*) Poggendorff's Annal. XXI. 219.

schrieben, welches er elliptische Polarisation nennt. Indem ich mich auf die im vorigen Jahresberichte p. 4. angegebenen Gründe berufe, muß ich mich hier mit Hinweisung auf die Abhandlung begnügen. Die Sache ist nicht neu; die Grundlage zu dieser Entwicklung ist in der von Brewster schon 1815 entdeckten Thatsache enthalten, daß ein Strahl von polarisirtem Licht, durch successive Brechungen von Silber oder Gold, in Complementfarben zerlegt werden kann.

Eine schon ältere Arbeit vom verstorbenen Fresnel ist jetzt publicirt worden \*); sie betrifft das Gesetz für die Modificationen, die das polarisirte Licht durch Brechung erhält; sie steht in nahem Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit, und gestattet, gleich dieser, keinen leichtfaßlichen Auszug.

Gesetz für die Modificationen, die polaris. Licht durch Brechung erhält.

Ueber die Polarisation des Lichts in krystallisirten Körpern haben wir Arbeiten erhalten: 1) Von A. Seebeck \*\*) über die Polarisationswinkel im Kalkspath, wodurch dieser junge Naturforscher theils ältere Angaben von Brewster bestätigt, theils manches Neue hinzugefügt hat. 2) Von Airy \*\*\*) über die Natur eines Lichtstrahls, der beim Durchgang durch einen Quarzkrystall polarisirt worden ist, verglichen mit dem Verhalten des Kalkspaths. Das so merkwürdig abweichende Verhalten von andern Krystallen, welches die Quarzkrystalle in sogenanntem circular polarisirten Licht zeigen, hat schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Airy hat diese Verschiedenheit durch die Annahme zu erklären ge-

Polarisation des Lichts in Krystallen.

\*) Annales de Chimie et de Physique. XLVI. 225.

\*\*) Poggend. Annal. XXI. 290.

\*\*\*) Ed. Journ. of Science. V. 274. Pogg. Ann. XXXIII. 204.

sucht, daß in dem Quarz zwei elliptisch polarisirte Lichtbündel entstehen, der eine rechts, der andere links; und die auf diese Annahme gegründeten Berechnungen stehen mit den eben so sonderbaren als verwickelten Lichtphänomenen, welche unter den genannten Verhältnissen von Quarzkrystallen hervorgebracht werden, in Uebereinstimmung. — 3) In einem Aufsatz über die optische Structur des Amethysts, hat Marx \*) gezeigt, daß das optische Verhalten dieses Minerals anders ist als bei den gewöhnlichen Quarzkrystallen. Dieß ist aber nicht eine Folge des färbenden Stoffes im Amethyst, sondern ist auch der Art farblosen Quarz eigenthümlich, dessen Bruchflächen eine Menge feiner, wellenförmiger Linien zeigen, wodurch namentlich die brasilianischen Amethyste und Quarze characterisirt sind. Diese werden dabei auch von einer Stahlspitze geritzt, die nicht hart genug ist, um einen gewöhnlichen Quarzkrystall zu ritzen.

Mikroskope  
und optische  
Instrumente.

Ueber Mikroskope haben namentlich englische Gelehrte mehrere Artikel publicirt, mit deren bloßer Erwähnung ich mich aber hier begnügen muß.

Potter \*\*) hat die Construction und besonders die Erleuchtung des Newton'schen Mikroskops verbessert, und empfiehlt es vor den anderen den Naturforschern. Brewster \*\*\*) hat über die beste Beleuchtungsweise der Objecte Vorschriften gegeben. Lister †) hat verschiedene, auf die Verbesserung zusammengesetzter Mikroskope anwendbare Eigenschaften achromatischer Objectivgläser an-

\*) Neues Jahrb. für Ch. u. Ph. 1831. I. 1.

\*\*) Eding. Phil. Journ. VI. 61.

\*\*\*) A. a. O. p. 83.

†) A. a. O. V. 169. 249.

gegeben, und Goring \*) hat den Einfluss des monochromatischen Lichts beim Gebrauche von Mikroskopen, so wie den Achromatismus und die sphärische Aberration in dem Okularstück der Teleskope, abgehandelt.

Im letzten Jahresberichte p. 10. erwähnte ich einiger von Pearsall angestellter Versuche, welche die schon früher bekannte Eigenschaft des electrischen Funkens, manchen Körpern das Vermögen zu ertheilen, nach gelinder Erwärmung im Dunkeln leuchtend zu werden oder, wie man es zu nennen pflegt, zu phosphoresciren, bestätigt haben. Diese Versuche sind fortgesetzt worden \*\*), und zwar mit Resultaten, die hier in der Kürze angeführt zu werden verdienen. Nicht allein solche Körper, die in ihrem fossilen Zustande die Eigenschaft haben, zu phosphoresciren, sondern auch andere können durch electriche Schläge diese Eigenschaft bekommen. Als Beispiele hiervon werden mehrere Arten von kohlensaurem Kalk, calcinirte Fischknochen und Schnecken-schalen angeführt.

Phosphores-  
cenz der  
Körper durch  
electriche  
Schläge.

Bei solchen, die schon in ihrem natürlichen Zustande phosphoresciren, wird diese Eigenschaft durch Electricität erhöht. Diejenigen, welche durch zu starkes Erhitzen dieselbe verloren und durch electriche Schläge wieder bekommen haben, phosphoresciren dann selten mit eben so gefärbtem Licht, wie vorher. Inzwischen hängt die Farbe viel vom (wenn ich so sagen darf) Lichtreichthum des phosphorescirenden Körpers ab; denn er fand, daß derselbe Körper nach einigen electricen Schlägen schwach leuchtete, z. B. mit purpurfarbenem Licht,

\*) Edinb. Phil. Journ. V. 52.

\*\*) Journal of the Roy. Soc. I. 267.



nach mehreren stärker und mit grünem Licht, und nach 100 Schlägen, oder beim Maximum seiner Phosphorescenz, war das Licht fast weiß. Das durch den electricen Funken erlangte Vermögen, zu phosphoresciren, erhielt sich mehrere Monate lang. Bei dieser Gelegenheit fand es sich, daß gefärbte Flußspathe, welche mit ihrem Vermögen zu phosphoresciren beim Erhitzen auch ihre Farbe verloren hatten, bei Wiederherstellung ihrer Phosphorescenz durch electriche Schläge, sich öfters, jedoch nicht immer, wieder färbten, wiewohl selten mit derselben Farbe, die sie zuvor hatten. Purpurfarbener, nicht erhitzter Flußspath wurde durch electriche Schläge dunkler gefärbt; der anders gefärbte aber wurde nicht verändert. Wenn sich geglühter Flußspath durch electriche Schläge färbte, so wurde die Farbe stärker an den Kanten und Ecken, so wie auch an den von Sprüngen gebildeten Kanten. Diese neu erhaltene Farbe verblich wieder leicht am Tageslicht. Die im natürlichen Zustand am stärksten gefärbten Flußspathe wurden auch durch Electricität am stärksten gefärbt. Die Farben variirten zwischen Roth, Lilla und Blau. Alle diese Versuche glückten auch, wenn die angewandten Proben in Glasröhren eingeschlossen waren. Mit dem durch Entladung der electricen Säule erhaltenen Licht konnten sie zwar ebenfalls hervorgerufen werden, allein schwächer. Pearsall vermuthet, die Phosphorescenz beruhe auf einer inneren krystallinischen Structur, die sich jedoch auch in geschlämmtem Pulver erhalte, da solches beim Erhitzen phosphorescire, dieß aber nach der Auflösung und Fällung nicht mehr thue. Er führt an, daß Apatit, der stark phosphorescirt, nach Auflösung in Salzsäure und Fällung, diese Eigenschaft verliere und sie

durch den electricischen Funken nicht wieder erhalte; allein dabei scheint er vergessen zu haben, daß das Gefälte ein anders zusammengesetztes Salz ist. — Er fand, daß Flußspath, wenn man ihn in Salzsäure auflöst und durch Ammoniak wieder fällt, weder phosphorescirte, noch durch electricische Schläge diese Eigenschaft wieder erlangen konnte. Dagegen phosphorescirten kleine Krystalle, die sich beim Verdunsten der salzsauren Lösung gebildet hatten. Als Resultat seiner Versuche hatte v. Grotthufs angegeben, daß Flußspath, der sein Vermögen zu phosphoresciren noch besaß, nach der Auflösung und Fällung dasselbe noch behalten hatte; daß aber solcher, der es schon vorher verloren hatte, dasselbe nach der Auflösung und Fällung nicht wieder bekam.

Duhamel \*) hat die Lehre von der Leitung *Wärme.* der Wärme, sowohl von einem Theil zu einem andern Theil in demselben Körper, als von einem Körper zu einem andern, mathematisch zu behandeln versucht. Diese Arbeit ist von der Natur, daß in einem Bericht, wie dieser, keine Rechenschaft davon gegeben werden kann. Zufolge seiner Berechnungen über die Wärmeleitung glaubt er einen Fehler nachweisen zu können, der bei Bestimmung der Abkühlungszeiten vermittelst des Thermometers vorkommen kann \*\*). Die Ursache des Fehlers liegt darin, daß das Glas, während der Erwärmung oder Abkühlung der Thermometerkugel, in dem Medium, dessen Abkühlungs-Geschwindigkeit gemessen werden soll, nicht dieselbe Temperatur wie inwendig das Quecksilber hat; da aber das

Leitung dera.

\*) Le Lycée. 3. Nov. 1831.

\*\*) A. a. O. 8. Dec. 1831.

Thermometer vorher graduirt ist und die Temperatur des Glases und Quecksilbers im Gleichgewicht anzeigt, so kann die Angabe unmöglich richtig werden, wenn dieses Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

Lamé und Clapeyron \*) haben die Umstände berechenbar zu machen gesucht, welche bei der durch Abkühlung eintretenden Erstarrung einer liquiden Kugel statt finden, in der Absicht, diese Verhältnisse auf die allmählig zunehmende Abkühlung der Erde, und auf die Erstarrung der, aller Wahrscheinlichkeit nach, im Innern noch flüssigen Masse anzuwenden. Ich verweise deshalb auf die Abhandlung.

Mitteltemperaturen auf der Erde.

Brewster \*\*) hat eine interessante Untersuchung über die Mitteltemperaturen auf unserem Erdball angestellt. Wenn diese von dem erwärmenden Einfluss der Sonne abhängen, so ist es klar, dass es ein gewisses allgemeines Gesetz geben müsse, nach welchem sie vertheilt sind. Ein solches aufzufinden, versuchte schon Mayer, und Lichtenberg berechnete nach Mayer's Formel die gemachten Beobachtungen, woraus jedoch hervorgeht, dass die Formel auf einem unrichtigen Grund beruht, indem das Resultat der Rechnung fast überall voraussetzt, dass durch die Beobachtung die Temperatur um einige Grade zu hoch angegeben sei. Brewster hat eine andere versucht, und hat gefunden, dass die Beobachtungen, von dem Aequator über Europa, mit der Annahme, dass die Mitteltemperatur mit dem Cosinus der Breite variire, gut übereinstimmen. Wird dann, nach v. Humboldt, die

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 250.

\*\*) Edinb. Journal of Science. N. S. IV. 300.

die Mitteltemperatur am Aequator zu  $81^{\circ},5$  Fahrenh. (oder  $20^{\circ},14$  C.) angenommen, so ist die Formel  $T = 20,14 \cos. \text{Lat.}$  Eine vergleichende Aufstellung von beobachteten und berechneten Mitteltemperaturen von 30 Orten, zwischen dem Aequator und Uleåborg stimmt so nahe hiermit zusammen, daß sie nach einer Mittelzahl keinen größern Fehler als 0,8 von einem Fahrenheit'schen Grad für jede Beobachtung voraussetzt. Fügt man nun hinzu, daß das Resultat der Berechnung nur mit der Mitteltemperatur von, über die Meeresfläche wenig erhöhten Orten übereinstimmen kann, so scheint die Formel als richtig angenommen werden zu können. Für Punkte, die sich theils hoch in die Atmosphäre erheben, und für solche, deren Temperatur von großen und fortdauernden Strömungen im Weltmeere abhängen, die aus wärmeren oder kälteren Zonen große Massen Wassers wegführen, dessen Temperatur auf die der Atmosphäre und des angränzenden Landes Einfluß hat, kann natürlicher Weise keine passende Formel aufgefunden werden. Ich übergehe darum den letzteren Theil von Brewster's Arbeit, worin er die großen Abweichungen vom Resultat der Formel behandelt, wie sie von in Amerika und in den Hochlanden Asiens gemachten Beobachtungen angedeutet werden, und die er unter eine gewisse Regel zu bringen sucht durch Annahme von zweien Kältepolen, wo die Mitteltemperatur noch niedriger als am Pol selbst ( $= -20^{\circ}$ ) sein, und deren Lage ziemlich nahe mit den beiden bisher angenommenen, magnetischen Nordpolen zusammentreffen soll.

Ueber die spec. Wärme der Metalle hat Potter \*) Versuche angestellt, auf die Art, daß be- Spec. Wärme der Metalle.

\*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 75. VI. 168.

stimmte Quantitäten durch Wasser von einer gewissen Temperatur zu einer anderen abgekühlt wurden. Einige seiner Resultate stimmten mit denen von Dulong und Petit überein, andere nicht, was diesen, allem Anschein nach, weniger geübten Experimentator veranlafste, über die Arbeit seiner Vorgänger ein ungünstiges Urtheil zu fällen. Johnston \*) hat die Unvollständigkeit der angestellten Untersuchungen erwiesen, zu denen Potter z. B. gemünztes Silber und Gold genommen, und wobei er nicht angegeben hatte, auf welche Weise er sich von der Reinheit der übrigen Metalle überzeugt habe, ungeachtet er in seiner Abhandlung in eine Discussion über das Verhältniß der spec. Wärmen zu den Atomgewichten eingeht. Nach Kenntnissnahme der von Johnston gemachten Bemerkungen, hat Potter neue Versuche publicirt, nach denen seine Resultate besser mit denen von Dulong und Petit übereinstimmen, wiewohl sie noch immer in Betreff der drei Metalle: Gold, Wismuth und Blei, noch etwas, jedoch weniger als zuvor, davon abweichen. Folgende Tabelle diene zur Vergleichung:

	P.	D. & P.
Eisen . . .	0,113 à 114	0,1100
Kupfer . . .	0,096 . . .	0,0949
Zink . . .	0,094 . . .	0,0927
Silber . . .	0,059 . . .	0,0557
Zinn . . .	0,056 . . .	0,0514
Antimon . .	0,052 . . .	0,0507
Gold . . .	0,034 . . .	0,0298
Quecksilber .	0,033 . . .	0,0330
Wismuth . .	0,033 . . .	0,0288
Blei . . .	0,032 . . .	0,0293

\*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 278.

Alles, was sich also über Potter's Versuche sagen läßt, ist, daß sie die von Dulong und Petit bestätigen, nicht aber, daß sie dieselben berichtigen in den Zahlen, worin sie davon abweichen. — Wahrscheinlich wird man künftig die Zahlen dieser Reihe vollkommen genau erhalten können, durch Berechnung aus den Atomgewichten oder einfachen Brüchen davon.

Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper sind, mit der Aussicht auf viel versprechende Resultate, von Neumann in Königsberg begonnen worden \*). Er suchte die Art Veränderung in der spec. Wärme zu bestimmen, welche das Wasser durch Temperatur-Änderung erlangt. Das Resultat dieser Versuche, denen er jedoch noch nicht den Grad von Genauigkeit gegeben zu haben glaubt, dessen sie fähig seien, ist, daß die Veränderung in der aufgenommenen Wärmemenge sehr geringe ist, und daß sie mit der Temperatur zunimmt. Jedoch ist die spec. Wärme des Wassers bei  $+100^{\circ}$ , verglichen mit seiner spec. Wärme bei  $0^{\circ}$  als Einheit, nicht mehr als 1,0176.

Spec. Wärme  
des Wassers  
bei ungleich.  
Temperat.

Von noch höherem theoretischen Werth ist seine Untersuchung über die spec. Wärme von Mineralien \*\*). Diese Untersuchung, die mit großer Aufmerksamkeit auf alle die Umstände, welche irreführen können, ausgeführt zu sein scheint, ist auf eine große Anzahl von Mineralien ausgedehnt worden. In Betreff der einzelnen Zahlen, welche ihre spec. Wärme ausdrücken, verweise ich auf seine Tabelle; hier glaube ich nur auf das Resultat aufmerksam machen zu müssen, welches ungezwungen

\*) Poggend. Annal. XXIII. 40.

\*\*) A. a. O. p. 1.

aus dieser Untersuchung hervorzugehen scheint, das von Dulong und Petit gefundene Verhältniß zwischen den Atomgewichten und der specifischen Wärme einfacher Körper auch für zusammengesetzte Körper gilt, in der Art, daß ihr Atomgewicht multiplicirt mit ihrer spec. Wärme, dieselbe Summe gibt für, aus derselben Anzahl einfacher Atome zusammengesetzte Körper.

Folgende, aus Neumann's Abhandlung entnommene Beispiele werden dies erläutern:

Oxyd.	Atomgew. wicht.	spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Talkerde . . .	2,58	0,276	0,712	0,264	+0,012
Quecksilberoxyd . . .	13,85	0,049	0,671	0,050	—0,001
Zinkoxyd . . .	5,03	0,132	0,664	0,136	—0,004
Kupferoxyd . . .	4,957	0,137	0,680	0,138	—0,001
			<u>0,682</u>		
2. Schwefelmetalle aus einem Atom von jedem Element.					
Schwefelmetall.	Atomgew. wicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Zinnober . . .	14,66	0,052	0,762	0,052	—
Realgar (aus Persien) . . .	6,71	0,1132	0,760	0,113	+0,0002
Bleiglanz . . .	14,95	0,053	0,791	0,051	+0,002
Blende . . .	6,04	0,115	0,695	0,125	—0,010
			<u>0,752</u>		

Bei diesen, wo das zweite und vierte etwas abweichend sind, ist zu erinnern, daß der Versuch mit Mineralien angestellt wurde, und daß er dann mit der Rechnung pünktlich übereinstimmt wird, wenn die Masse derselben frei von andern Verbindungen ist.

### 3. Oxyde aus 2 Atom. Radical und 3 Atom. Sauerstoff.

Oxyd.	Atomge- wicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Eisenoxyd . . . . .	9,78	0,169	1,652	0,184	—0,015
Mennige . . . . .	28,89	0,0616	1,779	0,062	—
Chromoxyd . . . . .	10,03	0,196	1,963	0,180	+0,016
			<u>1,798</u>		

### 4. Schwefelsaure Salze.

Salze.	Atomge- wicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Schwefelsaurer Baryt . . . . .	14,58	0,1088	1,586	0,1088	—
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	8,37	0,1854	1,589	0,1850	—
Schwefelsaurer Strontian . . . . .	11,48	0,1336	1,557	0,1390	—0,0024
Schwefels. Bleioxyd . . . . .	18,94	0,0944	1,797	0,0836	+0,0019



aus dieser Untersuchung hervorzugehen scheint, das von Dulong und Petit gefundene Verhältniß zwischen den Atomgewichten und der specifischen Wärme einfacher Körper auch für zusammengesetzte Körper gilt, in der Art, daß ihr Atomgewicht, multiplicirt mit ihrer spec. Wärme, dieselbe Summe gibt für, aus derselben Anzahl einfacher Atome zusammengesetzte Körper.

Folgende, aus Neumann's Abhandlung entnommene Beispiele werden dieß erläutern:

Oxyd.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Talkerde . . .	2,58	0,276	0,712	0,264	+0,012
Quecksilberoxyd . .	13,65	0,049	0,671	0,050	—0,001
Zinkoxyd . . .	5,03	0,132	0,664	0,136	—0,004
Kupferoxyd . . .	4,957	0,137	0,680	0,138	—0,001
			<u>0,682</u>		
2. Schwefelmetalle aus einem Atom von jedem Element.					
Schwefelmetall.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Zinnober . . .	14,66	0,052	0,762	0,052	—
Realgar (aus Persien)	6,71	0,1132	0,760	0,113	+0,0002
Bleiglanz . . .	14,95	0,053	0,791	0,051	+0,002
Blende . . .	6,04	0,115	0,695	0,125	—0,010
			<u>0,752</u>		

Bei diesen, wo das zweite und vierte etwas abweichend sind, ist zu erinnern, daß der Versuch mit Mineralien angestellt wurde, und daß er dann mit der Rechnung pünktlich übereinstimmt wird, wenn die Masse derselben frei von andern Verbindungen ist.

### 3. Oxyde aus 2 Atom. Radical und 3 Atom. Sauerstoff.

Oxyd.	Atomge- wicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Eisenoxyd . . . . .	9,78	0,169	1,652	0,184	—0,015
Mennige . . . . .	28,89	0,0616	1,779	0,062	—
Chromoxyd . . . . .	10,03	0,196	1,963	0,180	+0,016
			<u>1,798</u>		

### 4. Schwefelsaure Salze.

Salze.	Atomge- wicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Schwefelsaurer Baryt . . . . .	14,58	0,1088	1,586	0,1088	—
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	8,57	0,1854	1,589	0,1850	—
Schwefelsaurer Strontian . . . . .	11,48	0,1356	1,557	0,1380	—0,0024
Schwefels. Bleioxyd . . . . .	18,96	0,0848	1,607	0,0838	+0,0019

Die Uebereinstimmung ist höchst merkwürdig hier. Inzwischen finden sich hier, wie bei den einfachen Körpern, noch unerklärliche Abweichungen. Die Thonerde stimmt nicht mit dem Eisenoxyd überein. Eine Fortsetzung dieser Forschungen von einem mehr theoretischen Gesichtspunkt aus, und mit Anwendung vollkommen reiner Materialien, dürfte von dem höchsten Interesse werden.

Wasserdampf von ungleich erhitzten, in Wasser gesenkten Metallen.

Johnson \*) hat eine Vergleichung angestellt zwischen der Menge von Wasserdampf, die sich von, zu ungleichen Temperaturen erhitzten und in Wasser getauchten Metallen, entwickelt, mit Rücksicht auf die Anwendbarkeit der Resultate auf Dampfmaschinen. Er fand, daß Eisen, wenn es bis zur guten Weißglühhitze erhitzt und in Wasser gesenkt wird, in einem gleichen Zeitraum weniger Wasserdampf entwickelte, als Eisen, welches mit einer Hitze eingesenkt wurde, daß es beim Tageslicht eben glühend erschien. Gusseisen gibt jedoch mehr Dampf als Schmiedeeisen. Das von Rothglühhitze bis zu  $+100^{\circ}$  abgekühlte Schmiedeeisen gibt 0,1111 seines Gewichts Wasserdampf, oder 9 Th. Eisen verwandeln 1 Th. Wasser in Dampf; allein Gusseisen gibt 0,1212, oder 1 Th. Wasserdampf von  $8\frac{1}{4}$  Th. Eisen. Die Ursache dieses Umstandes, daß das heißere Eisen, in gleichem Zeitraum, nicht eben so viel Dampf gibt, wie das weniger heiße, liegt in der zwischen dem Eisen und dem Wasser entstehenden Repulsion, wodurch sich zwischen beiden ein Abstand bildet, dessen mit der Temperatur wachsende Zunahme, die Mittheilung der Wärme an das Wasser in einem größeren Verhältniß hindert, als die Erhöhung der Temperatur sie befördert, indem

\*) Silliman's Amer. Journal. XLX. 292.

es scheint, als werde die Temperatur des Wassers von der von einem weißglühenden Körper ausstrahlenden Wärme nur unbedeutend erhöht, wie der Umstand beweist, daß ein Wassertropfen in einem weißglühenden Platintiegel, bei aufliegendem, ebenfalls glühendem Deckel, sich lange auf einer noch nicht bis zu  $+100^{\circ}$  reichenden Temperatur erhält.


Haüy d. j. \*) hat auf die Umstände aufmerksam gemacht, die dadurch, daß sie unrecht verstanden werden, Zersprengung der Dampfkessel veranlassen können. Es gibt eine Temperatur über  $+100^{\circ}$ , noch weit von der Glühhitze entfernt, bei welcher ein polirtes Metall das darauf fallende Wasser abstößt, so daß dieses nur abgerundete und rotirende Tropfen darauf bildet. Gleich unter dieser Temperatur breitet sich das Wasser auf das Metall aus und verschwindet in einem Augenblick unter Aufkochen. Werden die Wände eines Dampfkessels erhitzt, so steigt das Vermögen des Metalls, Wasser auf den Berührungsflächen in Dampf zu verwandeln, mit der Temperatur, bis zu der Temperatur, wo das Metall das Wasser von sich abstößt. Gleich darunter ist folglich das Maximum der Dampfbildung. Steigt die Hitze darüber hinaus, so vermindert sich die Vollständigkeit des Contacts zwischen Wasser und Metall, und es nimmt folglich die erzeugte Dampf-Menge mit der weiteren Erhöhung der Temperatur ab, bis der bekannte Fall eintritt, daß das Wasser ohne zu kochen in einem glühenden Metallgefäß liegen kann. Ist das Maximum der Dampfbildungs-Temperatur auf der Metallmasse eines Kessels überschritten, und tritt die Gefahr einer Explosion durch die Tension des Was-

---

\*) Le Lycée, 8. u. 9. Dec. 1831.

erdampfs ein, so entsteht eine solche unbedingt, wenn von Aussen mit Erhitzen nachgelassen wird, so daß die Temperatur des Metalls rasch bis zum Maximum von Dampfbildungskraft erniedrigt wird. — In Betreff der Anwendung dieser Ansichten zur Sicherung der Dampfkessel, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Wärmemes-  
sung.  
Nobili's  
Thermoskop.

Im vorhergehenden Jahresb. pag. 26. führte ich Nobili's thermomagnetischen Apparat an, der ein empfindliches Thermoskop abzugeben versprach. Die später damit angestellten Versuche haben diese Erwartung gerechtfertigt. Nobili und Melloni \*) haben die Einrichtung dieses Instruments in der Art geändert, daß dünne Wismuth- und Antimonstücke von prismatischer Form unter sehr spitzen Winkeln zusammengelöthet werden, ungefähr wie die Figur , und daß man 30 bis 50 solcher Paare zu einem Apparat von ungefähr gleicher Höhe und Breite zusammen verbindet. Das letzte Metallprisma eines jeden Endes hat nur die halbe Länge, und ist an einer mit Seide umsponnenen Fortsetzung von Kupfer festgelöthet, dazu bestimmt, in Schalen mit Quecksilber getaucht zu werden, vermittelt dessen das Thermoskop mit einem äußerst empfindlichen electromagnetischen Multiplicator mit doppelter Nadel in Verbindung gesetzt wird. Mittelst zweier Achsen ist der Ring in einem Stativ befestigt, wodurch das Instrument nach Belieben gestellt und gewendet werden kann. Keine der Juncturen-Reihen ist, wie im vorigen Jahresb. beschrieben wurde, in Harz eingeschmolzen. Wenn Versuche über strahlende Wärme angestellt werden sollen, wird die eine

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 198.

Reihe der Juncturen mit Lampenruss beraucht. — Die mit diesem Instrument bis jetzt angestellten thermoskopischen Versuche sind zwar noch nicht sehr ausgedehnt, aber doch von grossem Interesse. Man hat damit Untersuchungen angestellt, z. B. über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Glas, Gyps, Glimmer, Salpetersäure, Oel, Alkohol und Wasser. Die nicht leuchtende strahlende Wärme geht durch diese alle mehr oder weniger leicht hindurch, nicht aber durch eine Schicht von Wasser oder Eis, wie dünn sie auch sein mag, so dafs selbst der wärmende Theil in den Strahlen eines glühenden Körpers, die also auch leuchtend sind, durch Wasser nicht hindurchgehen. Als ein Beweis übrigens, wie empfindlich das Instrument sei, ist anzuführen, dafs Insekten, von denen man annahm, dafs sie nicht wärmer seien, als das Medium, worin sie leben, eine Wärme-Entwicklung zu erkennen gaben, wenn sie auf eine passende Weise in die eine Junctur-Reihe eingeschlossen wurden. Man untersuchte ferner das Vermögen verschiedener Körper, Wärmestrahlen zu reflectiren, und fand, dafs Quecksilber darin andere Metalle übertreffe; darauf folgte Kupfer, und dann die übrigen Metalle in der von Leslie angegebenen Ordnung. Politur vermehrt weniger, als man vermuthen sollte, das Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen. In Betreff anderer, nicht metallischer Körper, so konnte ihr Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen, nicht zuverlässig mittelst des Thermoskops nachgewiesen werden. Aus ihren Versuchen ziehen übrigens Melloni und Nobili das Resultat, dafs ein Körper um so mehr Wärmestrahlen absorbirt, je weniger er wärmeleitend ist.

Daniell's  
Register - Py-  
rometer.

Daniell \*) hat seine Bemühungen, einen zuverlässigen Pyrometer zu erfinden, fortgesetzt. Im Jahresb. 1823 p. 26. führte ich seine ersten Versuche der Art an. Das gegenwärtig von ihm angewandte Instrument, das sogenannte *Register-Pyrometer*, besteht aus einem Thon-Cylinder von 8 Zoll Länge und 0,7 Z. Durchmesser; in denselben ist ein Loch von 7,5 Z. Tiefe und 0,3 Z. Durchmesser eingebohrt. In dieses Loch wird ein 6,5 Z. langer metallener Cylinder, von Eisen oder Platin, eingeführt, und in den übrigen Theil der Öffnung bis zum Metall ein 1,5 Zoll langer Cylinder von Porzellan eingesetzt. Die Temperatur wird angezeigt durch den Unterschied in der Verlängerung des Metalles und des Cylinders, wodurch das Porzellanstück hervorgeschoben wird, und diese Bewegung auf einen Zeiger wirkt, welcher dieselbe vergrößert und misst. Mit Anwendung von Dulong's und Petit's Versuchen über die Ausdehnung der Metalle und der davon abgeleiteten Berechnungen, kann das vom Zeiger angegebene Resultat in Thermometergrade verwandelt werden. In Betreff des Näheren verweise ich auf die Abhandlung. Den Schmelzpunkt verschiedener Metalle bestimmte er auf die Weise, daß er das Register-Pyrometer zu  $\frac{2}{3}$  seiner Länge in das geschmolzene Metall einsenkte, in welchem sich stets noch ungeschmolzene Stücke befanden, um die Temperatur der Masse gerade auf dem Schmelzpunkte zu erhalten, während das Pyrometer bis nach beendigter Ausdehnung eingesenkt blieb, wozu 10 bis 15 Minuten erforderlich waren. Es wurden folgende Resultate erhalten:

\*) Phil. Mag. and Ann. X. 191. 268. 297. 350.

	A.	B.
Kupfer *)	P. 1132° C.	1091°
Gold	P. 1144°	1097°
	E. 1163°	
Silber	P. 1061°	1023°
	E. 1077°	
Eisen	P. 1587°	1530°
Zink	E. 412°	
Zink entzündete sich bei	505°	

Die höchste von Platin angegebene Temperatur 1804°.

Eisen gibt die Temperatur etwas höher an als Platin, weil nach Dulong und Petit der Coefficient für die Ausdehnung des Eisens in einem grösseren Verhältniss als der des Platins steigt. Eben so nimmt das Volumen des Platins in einem grösseren Verhältniss zu, als der Wärmezunahme entspricht, was von 0° bis 300° 11°,6 ausmacht. Die unter *A* stehenden Zahlen geben den von der Ausdehnung des Platins abgeleiteten Temperaturgrad an, die unter *B* stehenden zeigen die zu den Angaben des Luftthermometers berechneten an.

Im Uebrigen enthält Daniell's Arbeit eine Menge Untersuchungen über die Ausdehnung der Metalle durch Wärme, in Betreff derer ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Ein von Ure \*\*) beschriebenes Instrument, welches er Thermostat nennt, besteht aus Stäben aus zusammengefügter Metalle, die sich ungleich ausdehnen. Das eine Metall ist Zink, mit 4 bis 5 Procent Kupfer und 1 Proc. Zinn zusammenge-  
schmolzen, und zu einem Stab von 2 Fufs Länge,

Ure's  
Thermostat.

\*) P. bedeutet, dass der Metallcylinder von Platin, und E. dass er von Eisen war.

\*\*) Phil. Mag. and Ann. X. 295.



1 Zoll Breite und  $\frac{1}{4}$  Zoll Dicke ausgegossen; das andere ist Stahl, von derselben Länge und Breite, und  $\frac{1}{3}$  Zoll Dicke. Diese werden gut zusammen-genietet. Wird ein solcher Stab erwärmt, so krümmt er sich nach der Zinkseite zu; verbindet man nun zwei solcher Stäbe, indem man sie mit der Zinkseite zusammenlegt und an den Enden mit Eisendrath befestigt, so trennen sie sich beim Erwärmen, wie zwei mit den Enden zusammengelegte Bögen. Je mehrere man zusammenlegt, um so größer wird die Wirkung. In Betreff der technischen Anwendung, die nicht ohne Interesse ist, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Neumann's  
Pyrometer.

Neumann \*), in Wien, schlägt als Pyrometer eine Platin-Lamelle vor, die von bedeutender Länge spiralförmig zusammengewunden werde, und deren eines Ende befestigt, das andere frei ist und einen Zeiger in Bewegung setzt. Aus einer 240 Zoll langen Lamelle kann man eine solche Rolle von 3 Zoll Durchmesser und 50 Windungen erhalten. Die Grade können sehr groß werden. Der Vorschlag ist noch nicht in Ausführung gebracht, und dürfte in Ansehung der Bewegung des Zeigers noch viel zu wünschen übrig lassen.

Electricität.  
A. Frictions-  
El.  
Accumula-  
tion der  
Electr.

Snow Harris \*\*) hat Untersuchungen über die Anhäufung der Electricität angestellt. Folgendes ist das summarische Resultat davon.

I. Die Accumulation der Electricität kann als gleichförmig zunehmend angenommen werden. Eine belegte Fläche nimmt in gleichen Zeiträumen gleiche Quantitäten von Electricität auf, bis sie gesättigt

\*) Zeitschrift für Physik und Mathem. von Baumgartner und Ettinghausen. X. 290.

\*\*) Eding. Phil. Journ. IV. 369.

ist, unter Voraussetzung im Uebrigen gleicher Umstände. Die Electricitäts-Menge, welche von der äusseren Belegung weggeht, ist gleich der, welche von der inneren aufgenommen wird.

2. Die Quantität der Electricität kann durch die Anzahl der Umdrehungen der Scheibe gemessen werden, wenn man diese in einem gleichförmig und unverändert electrischen Zustand annimmt. Sie kann auch gemessen werden durch die Anzahl der Ausladungen aus einem besonderen, weniger belegten Glas, dessen innere Belegung von der äusseren isolirten Belegung des grösseren Glases electrisirt (geladen) wird.

Die Menge von angehäufter Electricität in einem geladenen Glas verhält sich, wie die belegte Fläche, multiplicirt mit dem Abstand, auf welchen der Funke bei der Entladung überspringt. — Ist die belegte Oberfläche constant, so verhält sich die Quantität wie der Abstand; ist diese dagegen constant, so verhält sich die Quantität wie die Oberfläche.

3. Der Abstand, auf welchen die Entladung geschieht, steht in directem Verhältniss zur Quantität von Electricität, und in umgekehrtem Verhältniss zur Oberfläche, das heisst wie die Quantität dividirt mit der Oberfläche. Wird die Quantität und die Oberfläche in demselben Verhältniss vermehrt oder vermindert, so bleibt der Abstand derselbe; wird aber die Quantität der Electricität vermehrt und die belegte Oberfläche vermindert, so wird der Abstand wie das Quadrat der Quantität.

4. Die Stärke der electrischen Anziehung varürt, in umgekehrtem Verhältniss vom Quadrat des Abstandes, zwischen den entgegengesetzten Leitern, wenn die Oberfläche eben und parallel ist, oder zwischen zwei Puncten, die zwischen die respecti-

von Halbkugeln fallen, auf einen Abstand gleich  $\frac{1}{2}$  vom Radius, wenn die entgegengesetzten Flächen sphärisch sind.

5. Die Wirkung der freien Electricität verhält sich wie das Quadrat der Menge der Electricität, und steht in einem umgekehrten Verhältniß zum Quadrat der Oberfläche, worauf sie sich befindet.

Wenn die Electricität und die Oberfläche zugleich in demselben Verhältniß ab- oder zunehmen, so bleibt die Anziehungs-Kraft unverändert. Wird die Electricität vermehrt und die Oberfläche vermindert, so verhält sich die Anziehungs-Kraft der freien Electricität wie der 4te Werth der Quantität.

6. Die Wirkung eines electrischen Schlages auf einen Metalldrath hängt allein von der Quantität der Electricität, und durchaus nicht von ihrer Intensität ab. Sie vermindert sich mit der Ansammlung der Electricität auf einer getheilten Oberfläche, und verhält sich wie das Quadrat der Electricitäts-Quantität, oder auch wie das Quadrat vom Abstand, den die Entladung durchlaufen kann.

Vertheilungs-  
Zustand der  
Electricität.

Pfaff \*) hat einen Irrthum in Biot's Physik berichtigt, der aus diesem Werk in mehrere französische und deutsche Lehrbücher der Physik übergegangen ist, betreffend nämlich den electrischen Zustand in einem isolirten Leiter, der durch die Nähe eines electrischen Körpers ebenfalls electrisch wird. Biot führt an, daß sich die Electricität des Leiters so vertheile, daß er polarisch werde und freie  $-E$  an dem einen Ende, und freie  $+E$  an dem anderen Ende habe, mit einer indifferenten Stelle in der Mitte, und beschreibt mehrere Ver-

\*) Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. 1831. I. 398.

, deren Resultat sich auf eine solche Vertheilung gründet. Pfaff hat dagegen gezeigt, dass diese Angabe unrichtig angegeben sind, und dass die Electricität des Leiters über seine ganze Oberfläche dieselbe ist. (Vergl. mein Lehrb. der Chem. I. p. 76., letzte Ausgabe.)

Döbereiner \*) hat beobachtet, dass die zu diesem Behuf bestimmten Röhren von echtem Porzellan, die in der Porzellanfabrik zu Althaldensleben gemacht werden, durch Reiben viel stärker electrisch werden, als Glasröhren, und macht darauf aufmerksam, dass Porzellan vielleicht ein dauerhaftes Material als Glas für Electrisirmaschinen abgeben könne. Diese Angabe verdient in der That Aufmerksamkeit; denn alles glasierte echte Porzellan besitzt diese Eigenschaft. Sogenanntes Bisporzellan wird nicht durch Reiben electrisch.

Porzellan,  
ein Material  
zu Electrisir-  
maschinen.

Barry \*\*) hat den Einfluss der Meteor-Electricität auf Flüssigkeiten untersucht. Er liess einen sogenannten Drachen aufsteigen, der einen doppelt verdoppelten Kupferdrath bis zu einer Länge von 12 Ellen mit sich führte. Dieser Drath war an einem Platindrath befestigt, der in eine Zersetzungsgasse geleitet war, welche eine mit Veilchensyrup gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron enthielt. Dem jenem Drath stand ein anderer Platindrath gegenüber, der in Verbindung mit der Erde stand. Es entwickelte sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, der Veilchensyrup verrieth an dem einen Ende saure, und an dem anderen alkalische Reaction.

Chemische  
Wirkungen  
der Meteor-  
electricität.

Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. I. 381.

\*) Phil. Mag. and Annal. IX. 357.

**B. Contacts-  
electricität.  
Richtigkeit  
ihrer  
Existenz.**

**Ohm \*)** hat den electrischen Zustand in der sogenannten geschlossenen hydroelectrischen Kette untersucht. Seine Versuche sind einfach, und führen, wie mir scheint, überzeugend zu dem von ihm aufgestellten Schluss: „dass die electrische Tension der beiden Metalle unter dem geschlossenen Zustand ganz dieselbe ist, wie in dem ungeschlossenen,“ welchen Grad von Vollkommenheit in der Berührung mit der Flüssigkeit, und welche Umstände zur Neutralisation des electrischen Zustandes, durch vollkommene Berührung der Metalle auf dem größern Theil ihrer Oberfläche, man auch als vorhanden annehmen mag. Dieser, mit der Theorie der Berührungs-Electricität in vollkommenem Einklang stehende Schluss, führte ihn ferner zu einer Prüfung der Gründe, welche zuletzt von A. de la Rive dagegen angeführt worden sind. Hierbei zeigt er zuerst, dass Berührungs-Electricität entstehe zwischen einem Metall und zweien oder mehreren Flüssigkeiten, (glaubt aber zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass durch Berührung von bloß Flüssigkeiten keine electrische Vertheilung entstehe), und beweist darauf die Richtigkeit des gegen de la Rive allgemein gemachten Einwurfes, dass dieser durch seine Versuche dadurch zu einem falschen Resultat geleitet worden sei, dass er die Berührungs-Electricität zwischen Flüssigkeiten und Metallen ganz bei Seite gelassen habe, indem diese doch in vielen Fällen stärker ist, als die zwischen zweien Metallen erregte. (Vergl. Jahresb. 1830. p. 25.) Hierbei entwickelt er noch weiter seine mathematische Behandlung der allgemeinen Gesetze für die hydroelectrische Kette \*\*).

In

\*) Neues Jahrb. d. Ch. u. Phys. 1831. III. 1. u. 159.

\*\*) A. u. O. p. 385.

In einer Abhandlung, betitelt: „Allgemeine Betrachtungen über die Veränderungen, welche in dem electrischen Zustand der Körper durch Wärme, Berührung, Reibung und verschiedene chemische Wirkungen, und über die Modificationen, welche zuweilen dadurch in der relativen Lage ihrer Bestandtheile hervorgebracht werden,“ hat auch Becquerel \*) A. de la Rive's Ideen gegen die Existenz der Berührungs-Electricität in Betracht gezogen, und dieselben, von einer anderen Seite als Ohm, widerlegt. Im vorhergehenden Jahresb., p. 16., führte ich einen Versuch von de la Rive an, welcher die letzte Verschanzung der Oxydationstheorie der Electricität zu sein schien, und welchen Becquerel auf eine Weise abgeändert hat, die mir unwidersprechlich zu beweisen scheint, daß bei diesem Versuche Electricitäts-Vertheilung ohne alle Mitwirkung von Oxydation des Zinks statt findet. Ich verweise im Uebrigen auf Becquerel's Abhandlung, die eigentlich eine Darlegung seiner individuellen Vorstellungsweise von dem inneren Verlaufe dieser Erscheinungen ist, und die er darin außerdem auch auf die electrischen Beziehungen der Atome, auf Phosphorescirung u. s. w. ausgedehnt hat.

Eine sehr interessante Untersuchung über die Erscheinungen, welche die Abnahme der Kraft in einer geschlossenen hydroelectrischen Kette begleiten, so wie derjenigen Erscheinungen, unter welchen die Kraft bei einer, eine Zeit lang geöffneten Kette wiederkommen, ist von Fechner \*\*) ange-  
 Abnahme und Wiederherstellung der Kraft in der hydroelectr. Kette.  
 stellt worden. Als eine kurze Zusammenfassung der

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 265 u. 337., XLVII. 113.

\*\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 249.

Umstände, welche zur möglichsten Verlangsamung der Kraft-Abnahme in einem hydroelectrischen Paar beitragen, möge Folgendes angeführt werden: die Oberfläche des Paares muß groß sein, der Schließungsdrath lang, der Abstand der beiden Metalle in der Flüssigkeit groß; als Metalle sind besser Zink und Zinn, als Zink und Kupfer zu nehmen, oder besser Zink und Kupfer, als Zinn und Kupfer; die Flüssigkeit muß ein stark saures Wasser sein oder besser eine Auflösung von Kupfervitriol. Lassen sich diese Umstände nicht alle vereinen, so thut man doch wohl, einen derselben in hohem Grad anzuwenden.

Eine hydroelectrische Kette, deren Kraft abgenommen hat, erlangt, wenn man sie geöffnet läßt, einen mehr oder weniger großen Theil derselben wieder. Je länger man die Kette geöffnet läßt, um so mehr gewinnt sie, und dies nimmt noch mehr zu, wenn die von der Flüssigkeit berührte Seite der negativen Platte mit der Luft in Berührung gelassen wird. Die Kette kann auf diese Weise ihren ersten Grad von Wirksamkeit wieder erlangen, allein er hält nun nicht mehr so lange an, sondern nimmt viel schneller ab, als bei der ersten Schließung der Kette.

Die Ursache der abnehmenden Wirkung liegt, was man auf den ersten Blick gar nicht vermuthen sollte, in den Metallen. Es ist keine Frage, daß der Zustand der Flüssigkeit, die Umsetzung ihrer Bestandtheile, ihr Eintrocknen, die Bedeckung des positiven Metalles mit einer Oxydhaut u. s. w., mehr oder weniger kräftig zur Abnahme der Wirksamkeit beitragen; allein der Hauptmoment ist in einer eigenen electrischen Stellung, in welche die Metalle kommen, und welche insbesondere das electronega-

Metall betrifft, begründet. Eigentlich läßt sich noch nicht recht deutlich erklären, worin die eigene Stellung besteht; allein in der allmählichen Abnahme derselben, wenn die Kette nicht geschlossen ist, liegt die Ursache des Wiederkommens der Kraft. Die zwei hauptsächlichsten Folgen der veränderten Stellung in den Metallen sind: 1) die Abnahme der electromotorischen Kraft, die nicht allmählich geschieht, sondern unter bestimmten Sprüngen zwischen denen sie gleich bleibt, und 2) ein zunehmender Widerstand gegen den Uebergang der Electricität von den Metallen zur Flüssigkeit, am stärksten auf der Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem negativen Metalle. Dieser Widerstand vermehrt sich in gleichförmigem Verhältniß. Die Angeführte ist das Hauptresultat zahlreicher Versuche, die, nebst den daraus gezogenen Folgerungen, in einer besonders publicirten Arbeit \*) beschrieben sind.

Wheatstone \*\*) hat einige Versuche angestellt zur Bestimmung der Ungleichheiten in der electricischen Kraft, die durch gewisse Modificationen in einem electrischen Paar entstehen. Das hierbei gebrauchte Meß-Instrument war ein electromagnetischer Multiplicator mit doppelten Nadeln, die auf einem Silberdrath befestigt saßen, der durch die Drehung das Maass ausmachte. Es ist ausgemittelt: 1) In Beziehung auf die Oberfläche des Paares, dafs bei einer rauhen Oberfläche die Kraft gröfser ist, als bei einer polirten. Der Unterschied ist nicht grofs, aber unzweifelhaft.

Galvanometrische Versuche.

Beobachtungen über die galvanischen Ketten, von R. W. Fechner. Leipzig 1831. 260 S. in 4.

Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 80.



2) In Beziehung auf die Neigung der Metallflächen gegen einander, daß die electrische Kraft abnimmt mit der Gröfse der Neigung.

3) In Beziehung auf die Gröfse der Oberfläche, daß mit dieser die Kraft zunimmt, gleichwie daß das, was Marianini über die bedeutende Kraft-Zunahme angibt, die entsteht, wenn das electro-negative Metall relativ zum positiven vermehrt wird (Jahresb. 1828 p. 36.), seine vollkommene Richtigkeit hat, wenn die beiden Metalle in eine Flüssigkeit in einigem Abstand von einander eingesenkt, nicht aber wenn sie einander genähert wurden, wie es in einer aufgebauten electrischen Säule der Fall ist, wo nur ein kleiner Zwischenraum zwischen ihnen statt findet. Es zeigte sich bei Bigeon's Versuchen, daß da das beste Verhältniß das sei, wenn die Oberfläche beider gleich oder fast gleich groß ist. 4) In Beziehung auf den Abstand zwischen beiden Metallen, daß die Kraft mit dem Abstand abnimmt; und 5) in Beziehung auf die Tauglichkeit der Flüssigkeit fand er, daß das vortheilhafteste Gemische aus 80 Th. Wasser mit 1 Th. Salpetersäure (ohne Angabe des spec. Gew.) und 1 Th. Schwefelsäure war. Sonderbarerweise wird von diesem Gemische Zink weit weniger aufgelöst, als von einem Gemische aus 80 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure ohne Salpetersäure.

*Magnetismus.*

Beweise gegen u. für Ampère's Theorie vom gewöhnl. Magnet.

Bekanntlich erklärt Ampère die gewöhnliche magnetische Polarität für eine Folge von electrischen Strömen, die rechtwinklig auf die Axe des Magneten seien. Die einzige Schwierigkeit in dieser Theorie besteht darin, daß man keinen Grund des unaufhörlichen Fortfahrens dieser Ströme einsieht. Man hat Einwürfe gegen diese Theorie gemacht, und hat Beweise zu ihren Gunsten angeführt,

daß man gegenwärtig sagen könnte, sie sei  
erlegt, oder sie sei hinreichend bewiesen.

Zu den Einwürfen gehört eine Darstellung von  
Oersted \*). Derselbe hat sich bemüht, einen  
Fall aufzufinden, der mit Ampère's Theorie  
in Uebereinstimmung zu bringen wäre, und  
solchen glaubt er in folgendem gefunden zu  
haben: Man nimmt eine 4 Zoll lange, in der Mitte  
hängende Magnetnadel, und biegt das eine Ende,  
1 Zoll weit von der Spitze, aufwärts, und das  
andere Ende in derselben Länge abwärts, so daß  
es mit dem Mittelstück rechte Winkel bilden.  
Man spannt man einen Metalldrath nahe an dem  
aufwärts oder dem abwärts gebogenen Stück, und  
verbindet mit diesem, auf, und leitet einen electri-  
schen Strom durch den Drath. Dieser dürfte nun,  
Oersted glaubt, nach Ampère's Ansicht,  
keine sichtbare Wirkung auf die Nadel ausüben,  
da die electrischen Ströme der verticalen Theile  
senkrechtlich sind mit dem Strom im Drath, woraus  
man müßte, daß dieser sie theils parallel zu wen-  
den theils anziehen oder abzustossen bestrebe,  
je nachdem die Ströme in entgegengesetzter oder  
derselben Richtung gehen. Dagegen aber wendet sich  
die Magnetnadel in der That gerade so, als wenn  
die Enden nicht umgebogen wären. \*Mir will es  
vielleicht scheinen, als sei diese Darstellung kein  
Fall gegen Ampère's Ansicht; denn stellt man  
die Nadel aus drei mechanisch zusammen ver-  
bundenen Nadeln zusammengesetzt vor, so muß der  
electrische Strom auf alle drei wirken, und die  
gesammte Wirkung hängt von der Stellung einer

jeden Nadel relativ zum electrischen Strom ab. Wenn sich dann der Wirkung, welche auf die verticalen Nadeln ausgeübt wird, nicht die Wirkung auf die horizontale entgegensetzt, so muß diese statt finden, und dies geschieht in der That. Wird das horizontale Stück aus Messing gemacht, so bleibt die Nadel unbeweglich. Wenn in dem angeführten Beispiel gegen Ampère's Ansicht ein Einwurf enthalten ist, so beträfe dieß nur die Kraft, womit die durch den electrischen Strom bestimmte Stellung der horizontalen Nadel beibehalten wird; denn ist sie eben so stark, wie wenn die verticalen Theile der Nadel horizontal gelegt werden, so würde dieß gegen die Ampère'sche Theorie streitig sein, aber auch nicht mit Oersted's eigener Theorie von der Natur des electrischen Stroms übereinstimmen.

Versuche von Faraday, zu Gunsten von Ampère's Ansicht.

Versuche dagegen, welche Ampère's Ansicht zu unterstützen scheinen, sind von Faraday \*) angestellt worden. Ihre vollständige Beschreibung habe ich zwar noch nicht zu Gesicht bekommen; indessen glaube ich doch das, was darüber bekannt geworden ist, hier nicht vorbeigehen zu dürfen. Faraday fand, daß in einem Metalldrath, dessen Enden mit denen eines electromagnetischen Multipliers verbunden sind, und die man einem in derselben Ebene geführten Drathe, durch den eine electrische Säule entladen wird, nähert, ein zunehmender electrischer Strom entsteht, der sich an der Magnetnadel des Multipliers zu erkennen gibt, und in entgegengesetzter Richtung mit dem Strom in dem ausladenden Drath läuft. Der Strom in dem mit dem Multiplikator verbundenen Drath hört

---

\*) Le Lycée, 29. Dec. 1831; und aus brieflichen Mittheilungen von Prof. Rudberg aus Paris.

nähernder Bewegung auf, und ist bei völliger  
 ganz verschwunden, kommt aber in umge-  
 ter Ordnung beim Entfernen des Drathes wie-  
 vermindert sich in dem Grade, als der Abstand  
 löst wird, und hört endlich ganz auf. Diese  
 heinung kann mit einem Magnet nachgemacht  
 en, der statt des entladenden Drathes genom-  
 wird. Stellen wir uns vor, es werde ein  
 Seide umspinnener Metalldrath in eine Spirale  
 nden, wie die, welche durch einen hindurch-  
 teten electrischen Strom in wirkliche Magnete  
 andelt werden, und man verbinde seine beiden  
 mit den beiden lang ausgezogenen Drath-  
 eines sehr empfindlichen electromagnetischen  
 plicators; führt man nun in das Innere dieser  
 den Pol eines Magnets, so zeigt die Multi-  
 tor-Nadel eine Abweichung, die um so größer  
 je rascher die Bewegung geschieht, und diese  
 eichung steigt zunehmend, bis der Culminations-  
 des Magnets mit dem der Spirale zusammen-  
 worauf die Abweichung, beim weiteren Fort-  
 des Magnets in derselben Richtung, wieder  
 unt. Für entgegengesetzte, in die Spirale ein-  
 rte Pole ist auch die Abweichung im Multipli-  
 entgegengesetzt. Es ist leicht zu beweisen,  
 die Bewegung der Multiplicator-Nadel nicht  
 eine directe Folge der Nähe des Magnets ist;  
 in derselben Entfernung außerhalb der Nadel  
 dieser auf die Nadel keine Wirkung hervor.  
 hat also die Polarität des Magnets in der  
 le, nicht allein Polarität, sondern electrische  
 hervorgebracht, gerade so, wie der electri-  
 Strom in einem Metalldrath, der eine electri-  
 Säule entladet. Es ist also vorauszusetzen,  
 auch im Magnet electrische Ströme vorhanden

sind, wie nach Ampère's Theorie angenommen wird, wiewohl, so viel ich einsehen kann, aus dieser Theorie nicht folgt, daß bei diesen Versuchen der Strom nur während des Näherns oder Entfernens der auf einander wirkenden Körper zu oder von einander statt findet, und daß er aufhören muß, während beide ihre Stellung unverrückt behalten. Aus diesem neu entdeckten Verhalten scheint zu erhellen, daß der Zustand, der zu dem Gleichgewicht der electrischen Kräfte in einem Körper erforderlich ist, verschieden ist auf verschiedenem Abstand von dem Magnet-Pol. Das Phänomen besteht in der baldigen Wiederherstellung des Gleichgewichts bei der Veränderung des Abstandes. — Die hier erwähnten secundären electrischen Ströme sind schwach, sie können aber durch Salzlösungen hindurchgehen.

Faraday soll ferner eine Vorrichtung erfunden haben, um vermittelst einer, unter dem Einfluß eines Magneten rotirenden Metallscheibe fortdauernde electrische Phänomene von solcher Bedeutung hervorzubringen, daß diese rotirende Scheibe als eine neue Art von Electrisirmaschine angesehen werden kann, und es scheint, als wäre in der neuen Entdeckung die Erklärung des Rotations-Magnetismus, oder der Wirkung des Magneten auf rotirende Körper, enthalten. Endlich, so hat Faraday im Verfolge dieser Versuche wirkliche electrische Funken mit dem Magnet. hervorgebracht.

Mehrere Naturforscher haben sich bereits von der Richtigkeit der Hauptpunkte dieser Angaben überzeugt. Nobili und Antinori \*) haben eine

---

\*) Sopra la forza el elettromotrice del magnetismo, del Sign. Nobili ed Antinori. Antologia, Nov. 1831.

leichte und einfache Art angegeben, um mittelst  
 des Magneten electriche Funken zu erhalten. Man  
 umwindet ein vierseitiges Stück weiches Eisen, wel-  
 ches an einem Hufeisenmagnet als Anker dienen  
 kann, mit vielen Windungen von einem mit Seide  
 umspunnenen Kupferdrath, so aber, daß dieser Ring  
 von Windungen beim Anlegen dieses Ankers an die  
 Pole des Magneten die Berührung nicht verhindert,  
 sondern sich zwischen den beiden Schenkeln des  
 Magnets befindet. Die Enden des spiralförmig um-  
 wundenen Drathes werden so gebogen, daß ein je-  
 des auf einen Magnetpol zu liegen kommt, und da-  
 mit in vollkommener Berührung ist. So lange der  
 Anker anliegt, findet kein electriccher Strom statt;  
 wird aber der Anker, und damit die Spirale, vom  
 Magnet entfernt, so entsteht ein solcher in der Spi-  
 rale, und da die beiden Enden des Draths nicht  
 direct einander berühren, so sucht er sich den mög-  
 lichst nächsten Weg, nämlich durch den Magneten,  
 in der Art, daß, indem die beiden Enden nicht in  
 demselben Moment von den Magnetpolen entfernt  
 werden können, ein kleiner electriccher Funken  
 zwischen dem Magnetpol und demjenigen Drathende  
 überspringt, dessen Berührung mit dem Pol zuerst  
 unterbrochen wurde. Nobili und Antinori ver-  
 suchten ferner, durch eine passende Vorrichtung  
 hierbei einen präparirten Frosch zu einem Theil der  
 Leitung für den electricchen Strom zu machen, und  
 fanden, daß beim jedesmaligen Abnehmen oder An-  
 setzen des Ankers der Frosch heftige Zuckungen  
 bekam. — Sie fanden ferner, daß der zuvor er-  
 wähnte Versuch, durch Einführung eines Magnet-  
 pils in eine mit dem Multiplicator verbundene Spi-  
 rale einen electricchen Strom zu erregen, auf die  
 Weise abändert werden kann, daß die Spirale

mit dem magnetischen Meridian parallel und mit derselben Neigung, welche die Magnetnadel hat, befestigt wird, worauf ein hineingeführtes, nicht im Mindesten selbst polarisches Stück weiches Eisen einen electrischen Strom in der Spirale erregt, in Folge der Polarität, welche das Eisen von der magnetischen Achse der Erde erlangt, so daß die Nadel im Multiplicator in Bewegung geräth, gerade wie wenn der Versuch mit einem selbstpolarischen Magnet geschähe. Sie haben ferner gezeigt, daß wenn man mit dem einen Drathende des electromagnetischen Multiplicators den Mittelpunkt einer rotirenden Kupferscheibe berühren läßt, und das andere Ende an die Peripherie hält, eine merkbare Abweichung in der Multiplicatornadel entsteht, die aber in diesem Falle allein nur der Erwärmung zuzuschreiben ist, welche in dem gegen die Peripherie der Scheibe schleifenden Ende erregt wird. Führt man nun, wie zur Erregung des Rotationsmagnetismus, einen Hufeisenmagnet gegen die Scheibe, so zeigt sich sogleich eine andere Bewegung in der Multiplicatornadel, die theils stärker ist und theils umgekehrt, wenn die Magnetpole in entgegengesetzter Richtung gewandt sind, und die deutlich mit der Näherung oder Entfernung des Magnets von der Scheibe zusammenhängt. Allein dies würde auch ohne Rotation statt finden, vielleicht aber weniger merkbar. — Die weitere Erforschung dieser Materie möchte wohl noch für mehrere Jahre den Gegenstand interessanter Untersuchungen abgeben, und verspricht, unsere Begriffe über das Verhältniß der electrischen Kraft zur magnetischen aufzuklären.

R o g e t \*) hat mehrere geometrische Eigen-

---

\*) Journal of the royal Institution. I. 311.

schaften beschrieben, welche die krumme Linie dar-  
bietet, wodurch man in der Physik die Zunahme  
der magnetischen Kraft vom Culminationspunkt zum  
Pole versinnlicht, und hat ein Instrument erfunden,  
um mit Genauigkeit diese Linie zu ziehen. Für das  
Nähere verweise ich auf die Abhandlung.

Scoresby \*) hat mehrere Versuche angestellt, um auszumitteln, ob alle Körper für die magneti-  
sche Polarität gleich durchdringlich sind. Das Re-  
sultat war, daß alle Körper, ausgenommen dieje-  
nigen, welche selbst Polarität annehmen können,  
für die magnetische Kraft gleich durchdringlich sind,  
und daß ihre Zwischenlegung zwischen einen Mag-  
net und eine von diesem afficirte Magnetnadel nicht  
im Geringsten die Stellung der letzteren verändert.  
Durch diesen Umstand wurde Scoresby veran-  
laßt zu versuchen, ob es nicht möglich sei, vermit-  
telt der Größe der Abweichungen einer Magnet-  
nadel in der Nähe eines gegebenen Magnetpols,  
mit einiger Sicherheit den Abstand von diesem Pol  
zu messen, was in vielen Fällen von practischem  
Nutzen wäre, wenn nämlich eine Zwischenlage zwi-  
schen beiden nicht auf andere Weise gemessen wer-  
den könnte. Die hierüber angestellten Versuche  
zeigten, daß dies mit hinreichender Sicherheit mög-  
lich ist bis auf einen Abstand von 40 Fufs, und  
daß man noch auf 82 Fufs eine Approximation er-  
hält. Im Uebrigen fand er, daß zur Verstärkung  
der Kraft des Magneten, die Vermehrung seiner  
Dicke wenig oder nichts beitrug, daß aber bei Mag-  
neten von derselben Form die directive Kraft sich  
nahe verhält wie ihre Länge. Auch stellte er meh-  
rere Versuche über den vereinten Einfluß mehre-

Die magneti-  
sche Polari-  
tät nur durch  
solche Kör-  
per unter-  
brechbar, die  
Polarität an-  
nehmen kön-  
nen.

\*) Phil. Mag. and. Ann. X. 295.



rer Magnete an; sie fielen dahin aus, daß die Verbindung entgegengesetzter Pole die directive Kraft stets vermehrte, die Zusammenlegung gleichnamiger Pole sie dagegen verminderte.

Ähnliche Untersuchungen sind von Snow-Harris \*) unternommen worden, aber mit Resultaten, die einigermaßen den vorhergehenden widersprechen. Er fand, daß die Wirkung eines rotirenden Magnets auf eine bewegliche Kupferscheibe vollkommen aufgehoben wurde durch eine dazwischen geschobene Eisenscheibe von  $\frac{1}{8}$  Zoll Dicke; war aber die bewegliche Scheibe ebenfalls von Eisen, so wurde der Einfluß nicht aufgehoben, wenn nicht die Masse der dazwischen gelegten Eisenscheibe sehr bedeutend war. Dies veranlaßte zu versuchen, ob nicht auch bedeutendere Massen von anderen Metallen einen hemmenden Einfluß ausüben könnten, der bei einer geringeren Masse nicht merkbar wäre. Er nahm hiezu einen rotirenden Magnet, unter den eine Scheibe von verzinnem Eisenblech auf eine sehr bewegliche Art aufgehängt war. Es ergab sich, daß dicke, z. B. 4 Zoll dicke, Scheiben von Silber, Kupfer oder Zink, zwischen den Magnet und die Eisenblechscheibe gelegt, den Einfluß des ersteren auf die letztere vollkommen aufhoben; ein Resultat, welches in geradem Gegensatz mit dem von Scoresby erhaltenen steht, der jedoch eine weit größere magnetische Intensität anwandte. Snow ist der Meinung, daß das Vermögen, den magnetischen Einfluß aufzuheben, mehr oder weniger allen Körpern zukommè; daß man aber, um es bemerklich zu machen, sie in um so größerer Masse anwenden muß, je weniger sie selbst polarisirt zu werden

---

\*) Phil. Mag. and Ann. X. 297.

Neigung haben; so findet er, daß Blei eine um so viel geringere Neigung habe, polarisirt zu werden, daß man davon eine 30 mal dickere Masse als von Kupfer anwenden müsse, um dieselbe aufhebende Kraft zu bewirken.

Snow hat außerdem einige theoretische Ideen über den magnetischen Zustand selbst und über die Natur der magnetischen Polarität mitgetheilt, die ich hier unberührt lasse.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 29., erwähnte ich einer, bei weichem Eisen hervorgebrachten, magnetischen Polarität, deren Anziehungskraft Alles übertrifft, was man früher von künstlichen Magneten wußte. Dieses merkwürdige Verhalten ist der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, unter denen ich nur die von Joseph Henry und Ten Eyck \*) anführen will. Einen 3 Zoll dicken und 30 Zoll langen vierseitigen Stab von schwedischem Eisen ließen sie zu einem  $11\frac{3}{4}$  Zoll hohen Hufeisenmagnet biegen, dessen Enden  $3\frac{1}{2}$  Zoll weit von einander entfernt waren. Die Kanten waren vor der Biegung zu einem achtseitigen Prisma von  $10\frac{1}{4}$  Zoll Perimeter abgeplattet worden. Das Hufeisen wog  $59\frac{1}{2}$  Pfund. — Statt dasselbe mit einem einzigen Stück Metalldrath zu umwinden, wurden 26 überspinnene Dräthe von gewöhnlichem Kupferdrath, jeder von 31 Fufs Länge, angewendet; mit jedem einzelnen wurde ein nicht völlig 1 Zoll großes Stück des Eisens umwunden, indem von jedem Ende des Drathes 9 Zoll frei gelassen wurden, so daß von jedem Drath nur 28 Fufs um das Eisen gewunden waren. Die Umwindungen wurden nahe

Verstärkte  
electromagn.  
Polar. in ei-  
nem Hufeisen-  
magnet  
aus weichem  
Eisen.

\*) Silliman's American Journal of Sciences and Arts. XIX. 408., XX. 201.

an dem einen Pole angefangen, und der Drath daselbst so aufgewunden, daß sechs Windungen über einander zu liegen kamen; in der Mitte kamen nur 3 Windungen über einander. Auf diese Weise wurde nun das Hufeisen mit 26 einzelnen electromagnetischen Multiplicatoren umgeben, deren ganze Länge zusammen 728 Fufs Drath betrug. Alle zuführenden Enden der Spiralen wurden in ein einziges zusammengelöthet, und eben so alle die wegführenden, so daß sich die Electricität durch alle Spirale auf einmal frei vertheilte, wenn die zusammengelötheten Enden mit einem hydroelectrischen Paar in Verbindung gesetzt wurden. Der Anker wurde aus einem  $9\frac{1}{2}$  Zoll langen Stück desselben Stabes gemacht, vor der Berührung mit den Polen des Hufeisens wohl abgeschliffen, und in der Mitte mit einem Einschnitt versehen, um das Gewicht genau in der Mitte aufhängen zu können. Mit einem hydroelectrischen Paar aus Zink und Kupfer von  $\frac{2}{3}$  Quadratfufs, trug dieser Magnet mehr als 500 Pfund; mit  $1\frac{1}{3}$  Quadratfufs trug er 1600, und mit einem Paar von  $4\frac{1}{3}$  Quadratfufs trug er 2000 Pfund, nachdem er im ersten Augenblick 2063 Pfund getragen hatte. Einige Minuten nach Oeffnung der Kette trug er noch 450 Pfund, und nach 3 Tagen waren zur Losreißung des Ankers ungefähr noch 150 Pfund erforderlich. Bei Anwendung von zwei besonderen Paaren in der Art, daß man eine umgekehrte Combination mit dem einen Paare machte, während zugleich die Gemeinschaft mit dem andern umgewechselt wurde, wechselte die Polarität so rasch, daß bei der Umwechslung ein Gewicht von 86 Pfund getragen wurde. — In der That kann man sich nicht des Erstaunens enthalten, wenn man die geringe Kraft betrachtet, welche bei dieser Vor-

richtung die unerhörte Anziehung der Magnetpole verursacht.

Ueber das schon von Seebeck und v. Yelin *Thermomagnetismus.* untersuchte thermoelectrische Verhalten bei Stücken desselben Metalls, hat Sturgeon \*) sehr aufklärende Untersuchungen angestellt. Er fand dabei mehrere bemerkenswerthe Verhältnisse. Erhitzt man z. B. ein gegossenes Rechteck von Wismuth, und versucht stückweise dessen magnetische Kraft, so findet man Stellen darauf, die öfters einen großen Theil einer Seite einnehmen, zuweilen aber auch ganz schmal sind, durch deren Erwärmung das Rechteck nicht im Mindesten magnetisch wird. Eine solche Stelle ist stets der Punkt, wo, das Metall in die Form gegossen wurde. Erhitzt man es aber seitwärts von einem solchen neutralen Punkt, so wird es magnetisch, wirft aber die Nadel nach der rechten Seite von dem neutralen Punkt in entgegengesetzter Richtung von der, wenn es auf der linken erhitzt wird. Dabei geschieht es oft, daß wenn auf einem solchen Stück die Hitze auf der nach Außen gewandten Seite angewendet wird, der electriche Strom in entgegengesetzter Richtung geht von der, welche er nimmt, wenn die innere Seite erhitzt wird. Diese Erscheinungen finden auch bei Zirkeln und Ellipsen aus demselben Metall statt, und sind keineswegs an die äußere Form gebunden. Sie rühren von Ungleichheiten in der krystallinischen Textur des Metalles her, und ihre Vertheilung auf einem gegossenen Stück der Art hängt gänzlich vom Zufall ab, und ist beim Gusse in dieselbe Form und aus derselben Metallmasse niemals gleich. Bei Zink, Antimon, und Wismuth treten sie leicht ein;

\*) Phil. Mag. and Annal. X. 1 und 116.

werden sie aber mit etwas Zinn oder Blei vermischt, welche die Neigung zu Krystallisiren aufheben, so sind thermoelectrische Erscheinungen nur schwierig zu entdecken. Stäbe und dicke Scheiben von diesen Metallen, die auf einem Punkt erhitzt werden, zeigen sich magnetisch, und um so leichter, je größer ihre Masse ist, und vermittelt der Magnetnadel, die man über die verschiedenen Theile einer solchen Stange oder Scheibe führt, kann man den Gang des electricischen Stromes erfahren. Beim Erhitzen der Ecke einer Zinkbarre zeigte es sich, daß derselbe diagonal von der Ecke ausging, sich aber nach beiden Seiten umwandte, so daß er nicht über die Hälfte der Barre gelangte. Gewisse Theile einer solchen Barre oder eines solchen Stabes sind neutral, und das Erhitzen derselben bewirkt keine magnetischen Phänomene. Auch eine Kupferbarre, von 93 Pfund Gewicht, gab, beim Erhitzen an einer Ecke, schwache, aber deutliche Zeichen von electricischen Strömen. — Sturgeon schließt seine Abhandlung mit der Ankündigung, daß es ihm, nach fruchtlosen oder wenigstens zweideutig ausgefallenen Versuchen, Kugeln von Zink, durch Erhitzen eines gewissen Punktes darauf, magnetisch zu machen, gelungen sei, auf thermoelectrischem Wege eine Kugel von Eisen magnetisch polarisch zu machen, was jedoch der Gegenstand einer künftigen Mittheilung werde.

Magnetische  
Polarität der  
Erde.

In Folge der Berechnung von Beobachtungen, die Hansteen auf seiner zweijährigen Reise in Rußland und Sibirien machte, erklärt dieser ausgezeichnete und eifrige Naturforscher, daß die Hypothese von einer doppelten magnetischen Achse und doppelten Polen der Erdkugel durch die Beobachtungen nicht bestätigt werde, und daß die schein-

baren

haren Beweise für diese Hypothese, welche eine in Sibirien aufgefundene Linie ohne Irreleitung dieser Meinung zu geben schienen, von der Beschaffenheit der Declination an anderen Stellen, und vornehmlich von dem berechneten Resultat von Intensitäts-Beobachtungen, gänzlich umgestossen werden.

Hansteen hält nun die Hypothese von electrischen Strömen, als Ursache der magnetischen Polarität der Erde, unter allen bisher versuchten für die wahrscheinlichste. Barlow \*) hat auf experimentellem Wege diese Vermuthung zu bekräftigen versucht. Er liess sich einen Globus von Holz machen, um welchen er für jeden zehnten Grad mit Metalldräthen einen electrischen Strom leitete, und fand, was auch a priori zu vermuthen war, daß eine Magnetnadel, bei welcher der Einfluß der Erde neutralisirt war, und die als Neigungscompafs bei diesem Globus angewendet wurde, alle die relativen Stellungen annahm, die der Neigungscompafs auf den entsprechenden Breiten der Erde annimmt.

Hansteen \*\*) hat mitgetheilt: »Fragmentarische Bemerkungen über die Veränderungen des Erdmagnetismus, besonders seine regelmässigen und täglichen Variationen,« für deren Inhalt ich auf die Abhandlung verweisen muß. Dasselbe bin ich zu thun genöthigt in Betreff einer Abhandlung von G. A. Erman \*\*\*) über die Stellung der isogonischen, isoclinischen und isodynamischen Linien, (d. h. der Linien von gleicher Abweichung, gleicher Neigung und gleicher Intensität) vom Jahre 1829, und über

---

\*) Phil. Mag. and Annal. IX. 209.

\*\*) Poggend. Annal. XX. 361.

\*\*\*) A. a. O. XXI. 119.

die Anwendbarkeit dieser gedachten Linien auf die Theorie des Erdmagnetismus.

Duperrey \*) hat eine Karte über die gegenwärtige Lage des magnetischen Erd-Aequators mitgetheilt, größtentheils nach eigenen Beobachtungen, und nach denen von Blossenville und Sabine.

Der magnetische Aequator schneidet den eigentlichen Aequator nahe bei der Insel St. Thomas, bei  $3^{\circ}, 20'$  östl. Länge von Paris. Er geht sodann sehr stark gegen Nordwesten über Afrika, das rothe Meer und die Straße Babelmandeb, darauf eine Strecke weit parallel mit dem Aequator, zieht sich dann südlich durch den südlichen Theil von Hindostan, und berührt den nördlichen Rand von Ceylon, geht dann in einer unregelmässigen Linie über Malacca nach dem nördlichen Ende von Borneo, zieht sich nun immer mehr südlich, und schneidet den Aequator  $175^{\circ}$  östlich von Paris, was dem ersten Durchschnittspunkt fast genau gegenüber liegt. Er geht alsdann unter einem sehr kleinen Winkel  $100^{\circ}$  östlich von Paris, und entfernt sich in Süd-Amerika rasch von dem Aequator auf  $16^{\circ}$ , was sein höchster Abstand ist, worauf er sich durch das Atlantische Meer wieder sehr langsam dem Aequator nähert, bis er ihn bei St. Thomas schneidet. Auf dieser, über den Globus geführten Linie sieht man, wie alle Inseln und Land in ihrer Nähe Aberrationen derselben verursachen.

Betrachtungen über die Intensität der magnetischen Kraft in Italien, die man bisher noch nicht besaß, sind nach Hansteen's Methode von Quelet \*\*) angestellt worden, und bestätigen ziem-

---

\*) Poggend. Annal. XXI. 151.

\*\*) A. a. O. pag. 153.

Ich wohl die Richtung der von Hansteen angenommenen isodynamischen Linien.

Necker \*) hat aufmerksam zu machen gesucht auf die ziemlich Uebereinstimmung der isodynamischen Linien der nördlichen Halbkugel mit der Erstreckung der Stratification der Gebirgsarten. Dieser interessante Gegenstand verdient Aufmerksamkeit, wiewohl es jedoch wahrscheinlich ist, daß bei näherer Untersuchung diese Uebereinstimmung an anderen Stellen fehlschlagen wird. Inzwischen ist es klar, daß die Abweichung dieser Linien von der Regelmäßigkeit irgend eine, in der Construction der Erdkugel begründete Ursache haben müsse, und ist die Vermuthung von electricischen Strömen, als Ursache der Polarität der Erde, richtig, so ist nichts natürlicher, als daß der Lauf dieser Ströme von den Erdschichten auf die eine oder andere Weise so geleitet werden könne, daß sie von dem regelmäßigen Umlauf abweichen, und dadurch die Fehlweisungen des Compasses bestimmen.

Fox \*\*) hat bei häufigen Beobachtungen über die magnetische Intensität gefunden, daß sie Veränderungen unterworfen ist, die oft ganz schnell kommen und kurz dauern. Sie werden zuweilen in Begleitung von Nordlichtern beobachtet, zuweilen ist ihre Ursache nicht einzusehen. Er glaubt ferner gefunden zu haben, daß die Intensität schwächer ist, sowohl bei sehr feuchter, als bei sehr trockner Jahreszeit. Veränderungen in den Winden und Schneegestöber schienen ebenfalls auf die Intensität zu wirken. Es ist möglich, daß diese Angaben durch wiederholte Versuche nicht bestätigt

\*) Journ. of the Roy. Inst. I. 372.

\*\*) Phil. Mag. and Ann. IX. 361.



werden; seitdem man aber zu vermuthen angefangen hat, daß die magnetische Polarität eine Folge von electricen Strömen ist, ist es ganz natürlich, kleine Veränderungen im magnetischen Zustand der Erde erwarten zu können, welche durch meteorologische Ursachen veranlaßt werden.

*Allgemeine  
physikalische  
Verhältnisse.  
Capillarität.*

Ueber die Capillaritäts-Phänomene sind zwei Arbeiten erschienen, und zwar von den größten Geometern unserer Zeit. Die eine ist von Gauss\* und gründet sich auf dieselben physikalischen Postulate, wie Laplace's Theorie desselben Gegenstandes, hat aber andere Berechnungen; die andere ist von Poisson, der sich von seinem Vorgänger darin unterscheidet, daß er als Ursache der Capillaritäts-Phänomene eine Molecular-Attraction annimmt, modificirt nicht allein, wie bei Laplace, durch die Krümmung der Oberflächen, sondern auch durch einen eigenen Zustand in der Oberfläche der Liquida. Er sucht nämlich zu zeigen, daß, nach einem unbekannten Gesetz, die Dichtigkeit in einem Liquidum in dem Grade abnehme, als man sich seiner freien Oberfläche nähert, und daß seine Dichtigkeit ganz ungleich sei auf dieser Oberfläche und in einer Tiefe, welche etwas weniger den Radius der Wirksamkeit ihrer Molecule übersteigt, welcher Abstand hinreichend ist, daß daselbst die Dichtigkeit gleich sei mit der im Innern der Flüssigkeit. In seine Abhandlung hat Poisson auch die Erklärung der unter dem Nahmen Endosmose (Jahresb. 1830 p. 70.) neuerlich entdeckten Erscheinungen aufgenommen. Dutrochet, welcher lange ihren elec-

---

\*) Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibræ. Göttingen 1830.

tischen Ursprung verfochten hatte, hat sich durch erneuerte Untersuchungen überzeugt, daß sie, wie Poisson gezeigt hat, nur ein Capillaritäts-Phänomen ist \*).

Lechevalier \*\*) hat über das Ausfließen von Flüssigkeiten durch Oeffnungen mit dünnen Wänden Untersuchungen angestellt. Er untersuchte dabei nicht allein, in welcher Ordnung die Theile der Flüssigkeit im Gefäße sich der Oeffnung nähern, sondern auch die Gestalt des sich bildenden Wasserstrahles, seine abwechselnden Ausdehnungen und Zusammenziehungen, und seine endliche Auflösung in Tropfen, so wie den Druck der in Bewegung befindlichen Flüssigkeit auf einen fixirten, festen, hineingesenkten Körper, welcher Druck nicht mehr auf allen Seiten des Körpers gleich bleibt, sondern um so ungleicher wird, je mehr die Flüssigkeit in Bewegung geräth. Es glückte jedoch Lechevalier eben so wenig, als seinen Vorgängern, aus seinen Versuchen einfache Gesetze aufzufinden, welche bei Berechnungen zur Ausmittlung dieses höchst verwickelten Theils der Physik zu Grunde gelegt werden könnten.

Challis \*\*\*) hat eine theoretische Bestimmung der Bewegung der Flüssigkeiten versucht, und ist durch Berechnungen zu dem Resultat gelangt, daß wenn Wasser in einem konischen Gefäße hinunter fließt, die Geschwindigkeit auf einer auf die Achse senkrechten Ebene in allen Punkten gleich ist, so daß sich die Flüssigkeit gewissermaassen in parallelen Scheiben senkt. Dieses Resultat ist jedoch nicht

\*) Journal de Ch. med. VII. 610.

\*\*) Le Lycée, 11. Sept. 1831.

\*\*\*) Phil. Mag. and Annales IX. 7.

mit dem von Lechevalier übereinstimmend, nach welchem man, wenn die Flüssigkeit mit einem Pulver von gleichem spec. Gewicht vermengt ist, deutlich sieht, daß sich dies nicht so verhält, und daß Punkte von gleicher Bewegungs-Geschwindigkeit in der Flüssigkeit durch Vereinigung eine elliptische Linie bilden, so wie daß die Bewegung in einem weiteren Abstand in vertikaler als in horizontaler Richtung beginnt.

Stillstehende  
Wellen um  
unbewegliche  
Körper in  
fließendem  
Wasser.

Poncelet \*) hat Untersuchungen angestellt über die stillstehenden Wellen, die sich an und hinter einem in fließendem Wasser befindlichen, unbeweglichen, schmalen Körper bilden, oder die auf einer ruhenden Wasseroberfläche durch die Bewegung eines hineingesenkten Körpers entstehen. Die Beschaffenheit dieser Abhandlung gestattet keinen Auszug. ....

Bewegung  
eines Pendels  
in der Luft.

Bekanntlich hat Beasel im J. 1828 einen vorher nicht in Rechnung gebrachten, aber doch Einfluß habenden Umstand bei der Reduction der Pendel-Schwingungen von einem gegebenen atmosphärischen Druck auf den luftleeren Raum nachgewiesen. Dieser Umstand ist die Verminderung der Schwere des Pendels, welche, außer der durch die Einsenkung in die Luft bewirkten, von der Bewegung der Luft mit dem Pendel herrührt. Poisson \*\*) hat diese Materie zum Gegenstand einer mathematischen Abhandlung gemacht, in der er alle nun bekannte, mitwirkende Umstände aufgenommen hat, um hierauf eine richtigere Berechnung der Länge des Sekundenpendels zu gründen.

Meteorolo-  
gie.

Wiewohl die Meteorologie und ihre Entwicklung zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresbe-

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI 5.

\*\*) Poggend. Annal. XXI 177.

nichte gehört, glaube ich hier doch zwei wichtige Abhandlungen von Dove über diesen Gegenstand anführen zu müssen; die eine nämlich über die Passatwinde \*), und die andere über die täglichen regelmäßigen Veränderungen des Barometers \*\*). Dove leitet sie von zwei täglichen Veränderungen in der Atmosphäre ab, die beständig in entgegengesetzter Ordnung mit einander gehen, so daß sich die eine im Maximum befindet, wenn die andere im Minimum ist; dies ist nämlich die *Menge von Wassergas* in der Atmosphäre, die um Mittag am größten ist, und die *Dichtheit der Luft*, welche in Folge der Erwärmung dann am geringsten ist, was sich aber um Mitternacht ganz umgekehrt verhält. Durch diese tägliche, ziemlich regelmäßige, Aenderung dieser beiden Umstände, entstehen die regelmäßigen täglichen, in den temperirten Zonen kleinen, aber zwischen den Wendekreisen bedeutenden Aenderungen in der Barometerhöhe.

Ursache der Passatwinde und der tägl. Veränderungen des Barometers.

Aus demselben Grunde werde ich hier nur in der Kürze Olmsted's \*\*\*) Versuch, die Hagelbildung zu erklären, anführen. Nach ihm beruht sie darauf, daß aus kälteren oder höheren Regionen Winde von so niedriger Temperatur einbrechen, daß das Wassergas der Luftschicht, mit welcher sie sich vermischen, sich zu gefrorenen und so kalten Tropfen condensirt, daß bei ihrem Falle sich noch mehr Wasser auf dieselben absetzt und gefriert; aus der *Vis inertiae* des neu hinzugekommenen sei hierbei die geringe Schnelligkeit erklärlich;

Entstehung des Hagels.

\*) Poggend. Annal. XXI. 177.

\*\*) A. a. O. XXII. 219.

\*\*\*) Silliman's American Journ. of Science XVIII. 1.

womit der Hagel herabfällt; auch Lampadius \*) und Christie's \*\*) Erinnerungen dagegen.

*Allgemeine  
Verhältnisse  
der Gase.  
Vermögen,  
dünne Häute  
zu durchdrin-  
gen.*

Bekanntlich durchdringen die Gase in ungleichen Verhältnissen feine Sprünge (Jahresb. 1829 p. 62.), Wasser und feuchte Häute (Jahresb. 1831 p. 55.); beim Kautschuck wurde eine solche Porosität nicht vermuthet, Mitchell hat aber neuerlich das Gegentheil gefunden \*\*\*). Nach der von ihm erfundenen Methode blies er Kautschuck zu dünnen, fast durchsichtigen Blasen auf, und füllte sie mit Wasserstoffgas; sie stiegen in seinem Zimmer in die Höhe, fielen aber nach 12 bis 24 Stunden wieder nieder, und hatten deutlich von dem eingeschlossenen Wasserstoffgas verloren. Er überband nun ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gefäß luftdicht mit einer Kautschuckhaut, und stellte es unter eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke. Da drang nun das Wasserstoffgas in das Gefäß und spannte die Haut so weit an, daß sie berstete. War das überbundene Glas mit Wasserstoffgas und die Glocke mit Luft gefüllt, so wurde die Kautschuckhaut in das Glas hineingedrückt, bis sie endlich ebenfalls platzte. Er machte sich dann aus einer langen Glasröhre einen ungleichschenkligen Heber, dessen kürzerer, an dem Ende trichterförmig erweiterter Schenkel mit einer dünnen Kautschuckhaut überbunden, und in dessen längeren Schenkel Quecksilber gegossen wurde, welches durch Neigung der Röhre in beiden Schenkeln gleich hoch zu stehen kam. Darauf wurde das mit der Haut überbundene Ende unter eine Glocke gebracht, die ein mit Quecksilber

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. III. 76.

\*\*) A. a. O. p. 87.

\*\*\*) Journ. of the Roy. Inst. 101. 307.

gesperrtes Gas enthielt. Das Gas drang nun durch die Haut zur Luft in dem trichterförmigen Ende, während eine geringe Menge Luft in entgegengesetzter Richtung herausdrang, und wobei die Bewegung des Quecksilbers in der längeren Röhre sowohl die Geschwindigkeit als den Grad der Stärke des Eindringens zu erkennen gab. Auf diese Weise ergab es sich, daß Ammoniak am raschesten geht, in der Art, daß davon in einer Minute so viel durch die Blase hindurch ging, wie von Schwefelwasserstoff in  $2\frac{1}{2}$  Minute, von Cyangas in  $3\frac{1}{2}$ , von Kohlensäuregas in  $5\frac{1}{2}$ , von Stickoxydulgas in  $6\frac{1}{2}$ , von Arsenikwasserstoffgas in  $27\frac{1}{2}$ , von ölbildendem Gas in 28, von Wasserstoffgas in  $37\frac{1}{2}$ , von Sauerstoffgas in 113 Minuten, von Kohlenoxydgas in 2 Stunden und 40 Minuten, und von Stickgas in 3 Stunden und 15 Minuten. Das Steigen konnte allmählig so vermehrt werden, bis die Blase eine Quecksilbersäule von 63 Zoll Höhe trug, was 2 Atmosphären entspricht, worauf sie platzte. Dabei war nicht zu bemerken, daß das Eindringen mit abnehmender Schnelligkeit geschah. Diese Versuche dienen noch ferner zur Stütze der Vorstellung, daß die Aufsaugung der Gase durch Kohle und durch Flüssigkeiten, die Lösung fester Körper in Wasser, die Durchdringung der Häute von Gasen und von, auf den beiden Seiten ungleich beschaffenen Flüssigkeiten (Endosmose) zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören, wie ich es für die ersteren in meinem Versuch zur Entwicklung der electrochemischen Theorie schon vor längerer Zeit zu zeigen gesucht habe. Die Wichtigkeit der Verallgemeinerung dieses Verhaltens einsehend, stellte Mitchell eine Menge Versuche an über die Eigenschaft der Gase, feuchte organische Häute zu durchdringen, und machte da-

von auf mehrere physiologische Umstände, wie z. B. die scheinbare Absorption der Gase im thierischen Körper, Anwendung. Er zeigte, daß Versuche über Endosmose, die mit einer zwischen Wasser auf der einen, und Alkohol oder Aether auf der anderen Seite befindlichen dünnen Kautschuckhaut das Resultat geben, daß der Alkohol oder Aether in größerem Verhältniß zum Wasser übergeht, wovon gerade das Gegentheil statt findet bei Anwendung einer feuchten Ochsenblase; und dies beruht natürlicher Weise auf der ungleichen Capillar-Attraction dieser Körper zu der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten. Er suchte ferner mit dieser Erscheinung die Verbreitung der Gase in einander in Zusammenhang zu bringen, und beschreibt einige recht artige Versuche, um vermittelt flüchtiger Körper auf Wasser Bewegungen hervorzubringen, die ich hier anführen will: Man schneidet aus Kork ein kleines flaches Parallelepipèd, und befestigt an zweien diagonal gegenüber stehenden Punkten der Längseiten ein Par Campherstücke. Legt man nun diesen kleinen Apparat auf reines Wasser, so fängt er sogleich an zu rotiren, und fährt damit so lange fort, als noch Campher übrig ist. Schneidet man aus Kork einen kleinen flachen Kahn, in dessen Hintertheil man eine Aushölung macht, von welcher aus ein feiner Baumwollenfaden auf die Wasseroberfläche geleitet wird, und gießt dann etwas Aether in die Hölung, so fängt der Kork an sich fortzubewegen, und kann durch Anbringung eines kleinen Steuers gerade aus oder in Kreisen gesteuert werden.

Wägung  
der Gase.

Buff \*) hat zu zeigen gesucht, daß man das Gewicht der Gase auf die Weise bestimmen könne,

---

\*) Poggend. Annal. XXII. 242.

dass man das Gefäß, woraus sich das Gas entwickelt, vor und nach der Operation wiegt, und zugleich das entwickelte Gas misst. Bei Beobachtung der nöthigen Vorsicht, dass das Gas aus dem gewogenen Apparat weder Wasser noch andere Substanzen mit sich führe, und bei Anwendung von Maassgefäßen, die mit zuverlässiger Genauigkeit graduirt sind \*), möchte man durch diese Methode zu recht guten Approximationen gelangen können, wie auch Buff durch die Proben mit Sauerstoffgas, Schwefligsäuregas, Salzsäuregas und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bewiesen hat. Indessen möchte dieses Verfahren doch nur für solche Fälle zu empfehlen sein, wo das gewöhnliche nicht anwendbar ist, oder für solche, wo man nur ein approximatives Resultat braucht, z. B. wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob ein entwickeltes Gas das spec. Gewicht hat, welches dasselbe nach seiner vermutheten Natur haben muß.

Niemann \*\*) hat Faraday's Versuche über die Liquefaction der Gase durch Druck (Jahresb. 1825 p. 52.) wiederholt, und hat im Ganzen dieselben Resultate erhalten. Die beiden Oxyde vom Stickstoff, Fluorbor- und Fluorkieselsäuregas konnte Niemann nicht condensiren; (das Stickoxydulgas wurde jedoch von Faraday condensirt). — Als das condensirte Chlor in die saure Manganlösung, worin es sich gebildet hatte, zurückgegossen wurde, theilte es sich,  $\frac{2}{3}$  davon sanken in der Flüssigkeit unter, und  $\frac{1}{3}$  schwamm darauf. Der letztere Theil war dunkler und wahrscheinlich wasserhaltig. Chlor-

Zusammen-  
drückung von  
Gasen.

\*) Und bei Anwendung von Gewichten, die mit dem Maass vollkommen übereinstimmen. W.

\*\*) Brande's Archiv XXXVI. 175.



oxyd (Euchlorin) verhielt sich nicht so, sank ganz unter. Die liquide Kohlensäure durch eine 20parige electr. Säule von 4zölligen nicht zersetzt werden.

Niemann fand für die condensirten folgende specifische Gewichte:

Chloroxyd . . . . .	1,4 bis 1,5
Chlorige Säure . . . . .	1,5
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,6
Kohlensäure . . . . .	0,6 bis 0,7

Folgendes sind die Druckgrade, welche Faraday's und Niemann's Versuchen zur condensation der Gase erforderlich sind:

	Atmosph.	Temp.
Ammoniak . . . . .	6 $\frac{1}{8}$	10°
	6 $\frac{1}{4}$ bis 7	12° <sub>5</sub>
Chlor . . . . .	4	15° <sub>5</sub>
	6 $\frac{1}{2}$	0°
	8 $\frac{1}{2}$	12° <sub>5</sub>
Chlorige Säure . . . . .	60	12° <sub>5</sub>
Chloroxyd . . . . .	8 $\frac{3}{4}$	15°
Cyan . . . . .	4	12° <sub>5</sub>
Kohlensäure . . . . .	86	0°
	40	0°
	58 bis 60	12° <sub>5</sub>
Chlorwasserstoffsäure	33	0°
	40	12° <sub>5</sub>
	40	10°
Schwefelwasserstoff	17	12°
	54	0°
	58	12° <sub>5</sub>
Schweflige Säure . . . . .	2	7°
	3	12° <sub>5</sub>
Stickoxydul . . . . .	50	7°

Die Uebereinstimmung ist ziemlich gut, mit Ausnahme von Chlor und Schwefelwasserstoff.

Bei Vergleichung der Versuche von Faraday über den Kochpunkt der comprimierten Gase, mit denen von Dulong über den Kochpunkt des Wassers unter hohem Druck, hat Dove \*) das Resultat gefunden, daß beim Druck einer gleichen Atmosphären-Anzahl der Kochpunkt bei den Gasen in demselben Grade erhöht wird, wie beim Wasser, so daß bei einem Druck von 44 bis 50 Atmosphären der Kochpunkt bei allen zwischen  $7^{\circ}$  und  $8^{\circ}$  steigt. Bei Erhöhung des Drucks von 20 auf 36 steigt der Kochpunkt um  $11^{\circ}$  bis  $12^{\circ}$ , und von 5 bis  $6\frac{1}{2}$  Atmosphären um ungefähr 10 Grade. Hier- von hat er ferner berechnet, daß bei dem gewöhnlichen Luftdruck der Condensationspunkt des Stickoxydulgases bei  $-158^{\circ}$ , der des Kohlensäuregases bei  $-146^{\circ}$ , der des Salzsäuregases bei  $-130^{\circ}$ , und der des Ammoniakgases bei  $-53^{\circ}$  ist. Bemerkenswerth ist, daß von den berechneten Gasen gerade zwei Wasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, diejenigen waren, welche am bedeutendsten von dieser Uebereinstimmung mit der Tension des Wassers unter erhöhtem Druck abwichen.

Gaudin \*\*) hat ein proportionales Verhältniß zwischen den Atomgewichten der einfachen Körper aufzufinden gesucht; er stellt diejenigen zusammen, die sich in ihren Eigenschaften am meisten gleichen, wie z. B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, und findet, daß sich ihre relativen Atomgewichte verhalten wie 1, 2, 5 und 8; ferner Sauerstoff, Schwe-

Ueber die relativen Gewichte der Atome.

\*) Poggend. Annal. XXIII. 290.

\*\*) Le Lycée, 10. Nov. 1831.

fel, Selen und Tellur, welche dasselbe gegenseitige Verhältniß haben; desgleichen Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon; Lithium, Natrium und Kalium, welche sich wie 1, 2, 5 verhalten; Calcium, Strontium, Barium und Blei, wie 2, 5, 8, 13. Hieraus zieht er den Schluss, daß zwischen den Atomgewichten der Körper von einer Klasse ein solches Verhältniß bestehe, daß es durch 1, 2, 5, 8, 13 u. s. w. ausgedrückt werden könne. — Der einzige von den angeführten Fällen, wo einigermaßen eine Annäherung zu einem solchen Verhältniß statt findet, ist zwischen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, bei denen sich die Atomgewichte wie 1,000, 2,011, 4,946 und 8,064 verhalten; allein in allen übrigen fehlt die Uebereinstimmung mit Gaudin's Reihe in dem Grade, daß man mit aller Sicherheit die Richtigkeit der Angabe verwerfen kann. Auch habe ich sie nur aus dem Grunde angeführt, weil Betrachtungen der Art immer Aufmerksamkeit verdienen, und es leicht möglich ist, daß man einmal auf ähnliche Weise ganz unvermuthet ein wichtiges Verhältniß entdeckt.

O s a n n \*) hat eine neue Art die Atomgewichte zu bestimmen versucht, nämlich durch Pulvern des Körpers, Abmessung bestimmter Volumina des Pulvers und Wägung. Daraus ging hervor, daß das, was er als die Atomgewichte fester Körper erhielt, etwas anderes ist, als was wir darunter verstehen, für welche letztere er den Namen Mischungsgewichte vorschlägt. Dabei ergab es sich, daß seine Atomgewichte gerade Submultipeln der Mischungsgewichte sind; so daß ein bestimmtes Verhältniß zu bestehen scheine zwischen dem Atomgewichte

---

\*) Kastner's Archiv der Ch. u. Meteorol. IV. 322.

eines Körpers im gewöhnlichen Sinn, und dem relativen Gewichte eines gegebenen Volumens seines Pulvers. Da es aber nicht in der Möglichkeit liegt, Pulver von gleicher Feinheit hervorzubringen, d. h. von der Art, daß alle Pulvertheilchen gleiche GröÙe haben, und da Umstände, von denen das Einfüllen abhängt, wenn sie auch mit Sorgfalt gleich gewählt sind, doch mit der ungleichen Feinheit und dem ungleichen spec. Gewicht etc. der Pulvertheilchen, veränderlich sind, so ist es leicht begreiflich, daß aus Resultaten, die auf solchem Wege gewonnen sind, niemals nur einigermaßen zuverlässige Schlüsse gezogen werden können.

Die Ideen, welche ich im letzten Jahresb. p. 44. in Betreff der isomerischen Körper, d. h. derjenigen Körper anführte, welche verschiedene Eigenschaften, aber gleiche Zusammensetzung haben, sind nicht ohne ausführlichere Anwendung geblieben, die sich noch mit jedem Tage erweitert. Um jedoch nicht Erscheinungen von nicht völlig gleicher Art mit einander zu verwechseln, ist es nothwendig, den Begriff vom Worte *Isomerie* genau zu bestimmen. Ich erwähnte, daß ich darunter Körper verstehe, die aus einer gleichen absoluten und relativen Atomen-Anzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind und gleiches Atomgewicht haben, wie z. B. die beiden Zinnoxide, die beiden Phosphorsäuren u. s. w.; womit nicht der Fall zu verwechseln ist, wo die relative Anzahl der Atome gleich ist, die absolute aber ungleich. So ist z. B. die relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen im ölbildenden Gas und im Weinöl absolut gleich (nämlich die Anzahl der Wasserstoffatome ist doppelt so groß, als die der Kohlenstoffatome); allein in einem Atom vom Gase sind bloß 1 Atom Koh-

*Isomerie,*  
Unterscheidung von da-  
mit analogen  
Verhältnissen.

lenstoff und 2 At. Wasserstoff enthalten,  $\text{CH}^2$ , während dagegen im Weinöl 4 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff enthalten sind,  $=\text{C}^4 \text{H}^8$ . Um diese Art von Gleichheit in der Zusammensetzung, bei Ungleichheit in den Eigenschaften, bezeichnen zu können, möchte ich für diese Körper die Benennung *polymerische* (von *πολυς* mehrere) vorschlagen. Allein es gibt noch andere Verhältnisse, wo Körper, im eigentlichen Sinne des Wortes, isomerisch scheinen, d. h. dieselbe relative und absolute Atomenanzahl derselben Elemente enthalten können, ohne es jedoch vollständig zu sein. Ein solcher Fall ist, wenn Körper aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung bestehen, die sich auf verschiedene Weise gegen einander umlegen, und in Folge dessen ungleiche Körper bilden können; z. B.  $\text{SnS}$ , schwefelsaures Zinnoxid, und  $\text{SnS}$ , basisches schwefligsaures Zinnoxid enthalten eine gleiche absolute und relative Atomen-Anzahl derselben Elemente, und haben dasselbe Atomgewicht, können jedoch (im Fall das letztere Salz existirt, was ich nicht weiß) nicht als ein und derselbe Körper betrachtet werden. Bei solchen Körpern ist es der Fall, daß wenn sie eine gewisse Zeit lang bestanden haben, oder wenn die Temperatur geändert wird, eine Umlegung der Bestandtheile in ihnen vor sich geht, ohne daß etwas hinzukommt oder davon weggeht, und daß dadurch eine anders beschaffene Verbindung entsteht, welche Veränderung nicht selten von einer Temperatur-Erhöhung begleitet ist. Um solche Fälle bestimmt von Isomerie zu unterscheiden, können wir dafür die Bezeichnung *metamerische* Körper gebrauchen (von *μετα*, in derselben Bedeutung wie in Meta-

mor-

morphose). Ein anderes Beispiel der Art bieten die schönen Erscheinungen bei der Cyanursäure und wasserhaltigen Cyansäure dar (Jahresb. 1832, p. 82.), die sich abwechselnd in einander umwandeln können, ohne daß etwas aufgenommen oder abgeschieden wird, indem die Cyanursäure von einem zusammengesetzten Atom der ersten Ordnung, oder einem Oxyd eines ternären Radicals, in ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung, nämlich in Cyansäure mit chemisch gebundenem Wasser, übergeht. Ich werde also diese beiden Körper metamerische Modificationen von einander nennen. — Dagegen aber würde ich, wenigstens vorläufig, den weissen Körper, in den sich die wasserhaltige Cyanursäure verwandelt, und die Cyanursäure als isomerische Oxyde desselben Radicals bezeichnen. Ich glaube, daß diese Unterscheidungen nicht ohne Wichtigkeit sind für die richtige Auffassung der Erscheinung, und ich halte die gemeinschaftliche Ableitung der Benennungen von  $\mu\epsilon\rho\omicron\varsigma$  für eine nicht unzweckmäßige Erinnerung an den generischen Zusammenhang dieser speciellen Phänomene.

In einer Notiz über Isomerie hat Dumas einige Ideen und Ansichten hierüber gegeben \*). Er scheint kein Gewicht auf die Unterscheidung der ungleichen Zustände, Isomerie und Metamerie, zu legen. Im Gegentheil liegt es in seiner Grundansicht, daß beide durchaus dasselbe seien, wie aus seiner Ansicht von der Natur der beiden Phosphorsäuren hervorgeht, welche er durch die Formeln  $\ddot{\text{P}} + \text{H}$  und  $\ddot{\text{P}} + \text{H}$  ausdrückt, oder des Mangansuperoxyds  $= 2\ddot{\text{Mn}}$  und  $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{Mn}}$ , was jedoch nicht auf die Fälle anwendbar

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 324.

wäre, wo die isomerischen Atome von der ersten Ordnung sind.

Dumas nimmt mehrere Grade von Isomerie an. Die Dimorphie ist der erste und der niedrigste Grad davon. Sie setzt stets eine ungleiche relative Lage der Atome voraus, ändert aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften. Nimmt die Ungleichheit in diesen relativen Lagen zu, so entspringen daraus mit Veränderung der Form, auch ungleiche chemische Eigenschaften, z. B. Knallsäure und Cyansäure, Weinsäure und Traubensäure, u. s. w. Bei noch größerer Aenderung in der Lage entstehen noch größere Verschiedenheiten, sogar Verschiedenheit des Atomgewichts, nämlich die polymerischen und metamerischen Modificationen. Dumas geht dabei so weit, daß er es vorschlagsweise als eine Möglichkeit aufstellt, es könnten Platin und Iridium, Kobalt und Nickel den isomerischen Verhältnissen analoge Modificationen eines und desselben Grundstoffs, und Wolfram und Molybdän vielleicht polymerische Modificationen sein, in der Art, daß 1 Atom Molybdän eine isomerische Modification von 2 At. Wolfram wäre; — und andere Beispiele der Art, die ich hier übergehe. Ich halte es für sehr recht, eine neue Idee nach allen Seiten hin zu versuchen, wenn man sich dabei auch nicht streng an das halten kann, was für den Augenblick als wahrscheinlich zu betrachten ist; denn das Rechte erscheint zuweilen auf den ersten Anblick ungereimt, und jedenfalls ist dieß eine Methode, rascher zu den Resultaten zu gelangen, deren eine neue Idee fähig ist. Freilich kann es auch auf der anderen Seite nicht geleugnet werden, daß die Frage von einem mit der Isomerie gleichartigen Verhalten zwischen Elementen, die analoge, aber doch bestimmt verschiedene chemische

Verhältnisse haben, in ein Gebiet fällt, wo niemals unsere Vermuthungen geprüft werden können.

Im Zusammenhang mit diesen Ideen hat Dumas die Ansicht geltend zu machen gesucht, daß die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur als aus binären Verbindungen zusammengesetzt betrachtet werden müssen; als Beispiel führt er die verschiedenen Aetherarten an, die alle Weinöl enthalten, verbunden mit Wasser oder Säuren zu Aether, und wobei das Weinöl bei allen diesen Körpern die generellen Charactere von Aether bestimmen, und das Wasser oder die Säuren die speciellen; und er bemerkt, daß auch die electrochemische Theorie mit einem solchen Verhältniß am besten übereinstimme. — Dieser wichtige Gegenstand verdient eine ausführliche und allgemeine Discussion. Mir hat es immer scheinen wollen, als wäre eine solche Ansicht nicht in ihrer ganzen Ausdehnung richtig. Aepfelsäure, Weinsäure, Essigsäure scheinen nicht dazu zu passen. Sie sind offenbar Oxyde von binären Radicalen. Und nimmt man an, daß die Atome organischer Körper theils Oxyde von binären oder ternären Radicalen, und theils, wie Aether, nach der eben erwähnten Hypothese, aus binären Verbindungen zusammengesetzt seien, so möchte man wohl der Wahrheit am nächsten kommen, und es würde dann von hauptsächlichster Wichtigkeit sein, Wege aufzufinden, um zwischen einem Oxyd mit zusammengesetztem Radical und einer Verbindung zwischen binären Körpern unterscheiden zu können, — was in vielen Fällen recht leicht zu werden scheint.

Döbereiner \*) hat gezeigt, daß wenn ein Ge- *Metalloide*

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 87.



und ihre gegenseitigen Verbindungen.  
Wasserstoff.

mische von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in einem verschlossenen Raum verbrennt, so daß sich das verbrennende Gas nicht ausdehnen kann, die Verbrennung mit einer Lichtentwicklung geschieht, die der von verbrennendem Phosphor ähnlich ist, und daß sie selbst noch blendender werde, wenn das Gas vor der Anzündung mit einem Druck von einigen Atmosphären condensirt war. — Als ich Knallluft durch die bekannte, mit Scheiben von Metallgewebe gefüllte Sicherheitsröhre gehen liefs, und das Gas an der Mündung derselben anzündete, fand auch ich, daß es mit einer weissen und leuchtenden Flamme verbrannte. Döbereiner schliesst hieraus, daß nicht die Gegenwart fester Körper, die in der Flamme glühen und leuchten können, sondern die höchste mögliche Condensirung der Wärme die wesentliche Ursache des Leuchtens der Flamme sei. — Man muß zugeben, daß, in Beziehung auf den hier angeführten Fall, Döbereiner's Schluss richtig ist, ohne daß man aber deshalb den zuerst von H. Davy nachgewiesenen Umstand, daß die Ursache des starken Lichts der meisten Flammen in dem Glühen von darin befindlichen festen Körpern begründet sei, für dadurch widerlegt zu halten hat; man braucht nur einen Platindrath in die Löthrohrflamme einer Spirituslampe zu führen, um sich zu überzeugen, daß ein fester Körper bei einer Temperatur stark leuchtet, bei welcher ein gasförmiger nur so viel leuchtet, daß es eben sichtbar ist.

Döbereiner \*) hat ferner die Bemerkung gemacht, daß wenn man in eine mit Knallluft gefüllte Glasflasche eine aus Platinschwamm und Thon gemachte kleine Kugel, rasch bis mitten in die Fla-

---

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 465.

sche einführt, diese durch die Explosion in tausend Stücke zerschmettert wird, daß aber, wenn die Kugel nur ein kurzes Stück weit in den Hals geführt wird, zwar eine Explosion geschieht, die Flasche aber mehrentheils ganz bleibt.

John Davy \*) hat einige Versuche über das **Kohlenwasserstoff.** ölbildende Gas mitgetheilt, welche, aufser vielem Bekannten, eine früher nicht gemachte Beobachtung enthalten, die nämlich, daß wenn sich bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, wie gewöhnlich, Schwefligsäuregas entwickelt, zugleich Kohlenoxydgas entsteht, welches sich dem ölbildenden Gas beimischt, und für sich erhalten und der Menge nach bestimmt werden kann, wenn man das erstere mit Chlorgas condensirt und den Rückstand mit einer alkalischen Lösung schüttelt. Davy will nie weniger als 10 pro C. Kohlenoxydgas im ölbildenden Gase gefunden haben, wohl aber mehr. Indessen sind Gründe vorhanden, diese Angabe für fehlerhaft zu halten. Ich verweise auf Chloräther weiter unten.

Die ölartige Verbindung von Schwefel und Was- **Schwefelwasserstoff.** serstoff, die entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Hepar in Salzsäure tropft, und die wegen ihrer Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd merkwürdig ist, ist von Thénard \*\*) näher untersucht worden, wodurch diese Analogie noch mehr hervor gehoben worden ist. Derselbe bereitet diese Verbindung folgendermaassen: Gelöschter Kalk wird mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die erhaltene Lösung unter Umrühren allmählig in Salzsäure gegossen, die mit ihrem doppelten Ge-

\*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 44.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 79.

wichte Wassers verdünnt, und in einem unten zugestopften Trichter enthalten ist. Der Schwefelwasserstoff sammelt sich in dem Halse des Trichters an. Die zuerst gebildete Portion ist fast farblos und wird für sich abgelassen; die zuletzt gebildeten Antheile sind oft gelbgrün und unklar. Diese Bereitungsmethode hat indessen einen grossen Fehler, den Thénard eingesehen hat, ohne ihn vermieden zu haben; den nämlich, daß die Lösung unterschwefligsaure Kalkerde enthält, deren freierwerdende Säure auf den Schwefelwasserstoff zersetzend einwirkt, dessen Schwefelgehalt dadurch zu hoch ausfällt. Besser wäre es gewesen, auf trockenem Wege Schwefelkalium zu bilden, und dieses dann mit Schwefel und Wasser zu kochen. Nach Thénard besitzt die Verbindung folgende Eigenschaften: Sie hat eine schwach gelbliche, oder gelbe, oder in's Braungrüne ziehende Farbe; sie erstarrt noch nicht bei  $-20^{\circ}$ . Auf der Zunge, so wie auf der Haut überhaupt, bringt sie, gleich dem Wasserstoffsuperoxyd, einen weissen Fleck hervor, mit einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge unerträglich ist. Sie hat einen eignen hepatischen Geruch und reizt stark Augen und Nase. Sie hat eine ölarartige Consistenz, und ist um so dickflüssiger, je mehr Schwefel sie enthält. Eine wenig liquide Probe hatte 1,769 spec. Gewicht. Sie wird nicht allein von der Wärme zersetzt, nämlich zwischen  $+60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$ , sondern auch diejenigen Körper, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zerlegen, veranlassen die Zerlegung des liquiden Schwefelwasserstoffs in Schwefel und in entweichendes Schwefelwasserstoffgas. Unter reinem Wasser geht diese Zersetzung allmählig vor sich; am längsten wird sie durch eine Beimischung

von Säuren zum Wasser verhindert; von Alkali und Schwefelalkali dagegen wird sie sehr beschleunigt. Dabei ist es nicht die Neigung des Alkali's, sich mit Schwefel zu verbinden, welche die Zersetzung verursacht; denn diese geschieht mit so heftigem Aufbrausen, daß der größte Theil des Schwefelwasserstoffgases entweicht. Es ist also, wie beim Wasserstoffsuperoxyd, die physikalische Relation des Alkali's zum Schwefelwasserstoff, welche, abgesehen von dem Verbindungsstreben, die Zersetzung bestimmt. Gepulverte Kohle, Pulver von Platin, Gold, Iridium zersetzen denselben mit Aufbrausen, eben so Pulver von Braunstein, Erden und verschiedenen Mineralien. Die Oxyde von Gold oder Silber, auf welche man den liquiden Schwefelwasserstoff tropfen läßt, werden augenblicklich und unter Feuererscheinung davon zersetzt. — In Wasser und in Alkohol ist er unlöslich, die Flüssigkeit wird aber durch Schütteln milchig, und enthält dann Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Von Aether wird er aufgelöst; aus der Lösung schießt Schwefel in Krystallen an. Thénard's analytische Versuche mit diesem Körper gaben veränderliche Resultate; zu Folge derselben wäre darin ein Doppelatom Wasserstoff mit 6 bis 8 Atomen Schwefel verbunden, — offenbar eine Folge der unsicheren Bereitungsverfahren. — Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Verbindung im reinen Zustande mit der Hepar proportional zusammengesetzt befunden werde, nämlich  $\text{HS}^1$ . Thénard beabsichtigte zu untersuchen, ob es nicht ein  $\text{HS}^2$  gebe.

Emmet \*) hat eine sehr leichte Bereitungsverfahren des Stickgases angegeben. Man schmilzt

Stickgas-  
Bereitung.

\*) Journ. of the roy. Inst. I. 384.

salpetersaures Ammoniak mit einigen ganzen Zinkstücken in einer Retorte und fängt das Gas auf. Das Zink zersetzt die Salpetersäure in Stickgas, und das Ammoniak entweicht. Beim Auffangen des Gases über Wasser wird das Ammoniak verschluckt. Emmet hängt ein aufgerolltes Zinkblech an einen Stahldrath, welcher durch den, auf den Tubulus der Retorte gesetzten Kork gesteckt ist, um auf diese Weise beliebig mehr oder weniger Zink in das geschmolzene Salz einsenken zu können. Die Operation ist kostbarer, als die mit Chlor und Ammoniak.

Entzündung  
des Phos-  
phors in ver-  
dünnter Luft.

Bekanntlich entdeckte van Marum, daß Phosphor die Eigenschaft hat, sich in einer Luft zu entzünden, die rasch verdünnt wird, wenn derselbe in Baumwolle gewickelt, mit Harz oder Schwefel bestreut ist. Diese Entdeckung ist in den letzteren Auflagen meines Lehrbuches unrichtigerweise van Bemmelen zugeschrieben worden, welcher dieselbe nur wiederholt und bestätigt hat. Houtou-Labillardiere entdeckte, daß das mit Luft vermischte, nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas bei der Verdünnung sich entzündet und explodirt, woraus also hervorgeht, daß die Luftverdünnung um den Phosphor seine Entzündung veranlaßt; auf welche Weise aber hierbei Harzpulver oder Schwefelpulver mitwirkend sei, war nicht bekannt. Bache \*) hat darüber eine Untersuchung angestellt, woraus hervorgeht, daß die meisten pulverigen Körper die Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft veranlassen, so namentlich Pulver von Kohle, mehreren Metallen, Alkalien, Erden, Salzen u. s. w., daß sich aber bei  $+16^{\circ}$  ein Stück Phosphor von selbst

---

\*) Edinb. Journ. of Science. IV. 370.

entzündet, wenn man es in der Luft bei gewöhnlichem Druck mit Kohlenpulver bestreut. Bei dieser Temperatur schmilzt der Phosphor, wenn er mit Pulver von Platinschwamm, Antimon, Pottasche, Kalk, Kreide, Kieselerde bestreut wird; und erhöht sich dabei die Temperatur noch etwas mehr, so entzündet er sich auch. Wiewohl also diese Versuche nicht erklären, aus welcher Ursache sich der Phosphor bei Luftverdünnung entzündet, so zeigen sie doch, daß das Bestreuen mit pulverigen Körpern seine Entzündlichkeit selbst in freier Luft befördere, wahrscheinlich durch Zurückhaltung der erhöhten Temperatur, womit die freiwillige Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure begleitet ist.

H. Rose \*) hat den Chlorschwefel untersucht. Chlorschwefel.  
 Nach den Analysen von H. Davy und Bucholz nahm man an, der Schwefel könne sich mit Chlor in zwei Verhältnissen verbinden, von denen das eine, nach Davy's Analyse, aus  $\text{S Cl}^2$  zu bestehen schien, eine Zusammensetzung, die später von Dumas \*\*) bestätigt wurde; das andere dagegen besteht, nach der Analyse von Bucholz, aus  $\text{S Cl}$ , oder aus einem einfachen Atom von jedem. Rose hat gezeigt, daß das nach Dumas Bereitungsverfahren erhaltene, und von diesem also analysirte Präparat genau die von Bucholz angegebene Zusammensetzung hat, nämlich 47,6 Schwefel und 52,4 Chlor. Zur Beantwortung der Frage, ob durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel eine Verbindung von der von Dumas angegebenen Zusammensetzung erhalten werden könne, ließ Rose einen liquiden Chlorschwefel so lange Chlorgas absorbiren, bis er völlig

\*) Poggend. Annal. XXI. 431.

\*\*) A. a. O. IV. 474.

damit gesättigt war. Er nahm dadurch eine tiefere Farbe an, und hauchte Chlorgas aus, gerade wie eine bloße Auflösung (nicht Verbindung) von Chlorgas in Chlorschwefel. Er bestand aus 36,04 Schwefel und 63,96 Chlor, enthielt also bei weitem noch nicht so viel Chlor, als die Verbindung nach Dumas enthalten müßte. Das Verhältniß ist hier so nahe  $S^2 Cl^3$ , daß es wohl untersucht zu werden verdiente, wie sich diese Verbindung bei der Destillation verhält; denn es ist nicht wohl denkbar, daß Chlorschwefel so viel Chlorgas in unverändertem Zustand aufnehmen könne, und es wäre wohl möglich, daß die untersuchte Verbindung  $S^2 Cl^3$  gewesen wäre, welche ihr mehrfaches Volumen Chlorgas absorbiert gehabt hätte. Rose schließt aus seinen Versuchen, daß wenn es auch eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 2 At. Chlor gebe, sie doch nicht durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel hervorgebracht werden könne. Eine Verbindung von Chlorschwefel mit mehr Schwefel, wie sie durch Auflösen von Schwefel in erwärmtem Chlorschwefel entsteht, schien ebenfalls nur als eine bloße Auflösung betrachtet werden zu müssen, da der hinzugekommene Schwefel herauskrystallisirte, und der zurückbleibende Schwefelgehalt mit der Temperatur bei der Krystallisation variierte.

Schwefelkohlenstoff, Tension seines Gases.

Marx \*) hat eine ausführliche und, wie es scheint, sehr genaue Untersuchung über die Tension des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs angestellt von  $-7^\circ R.$  an bis  $+47^\circ,5$ , wo er eine Quecksilbersäule von 40,8 Par. Zoll Höhe trägt. Er fand seinen Kochpunkt bei  $+37^\circ,5 R.$  oder  $46^\circ,9 C.$  Die von Despretz angestellten Versuche über den

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 460.

selben Gegenstand fand Marx äußerst fehlerhaft; eben so wenig wurde der Dalton'sche Satz, daß alle gasförmigen Körper bei einer gleich großen Anzahl Grade über und unter ihrem Kochpunkt gleiche Tension haben, bei dieser Untersuchung bestätigt.

Nach Serullas Beobachtung \*) gibt die Bromwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff eine analoge Verbindung wie die Jodwasserstoffsäure. Man erhält sie, wenn Bromwasserstoffsäuregas zu Phosphorwasserstoffgas gelassen wird, wobei sich beide Gase mit einander condensiren und auf der inneren Seite der Glocke Zusammenhäufungen von cubischen Krystallen bilden, die von einer Stelle zur anderen sublimirt werden können. Sie sitzen sehr fest auf dem Glase; in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel kann dieses Salz unverändert aufbewahrt werden.

Bromwasser-  
stoffsäure und  
Phosphor-  
wasserstoff.

Serullas \*\*) hat zugleich die Eigenschaften der schon früher bekannten, von Dulong entdeckten, Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff näher untersucht. Er gibt dafür folgende Bereitungsweise an. In eine tubulirte Retorte bringt man 4 Th. Jod und 1 Th. gepulverten Phosphor, die man mit grobem Glaspulver genau mengt; alsdann befeuchtet man das Gemenge mit etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser (z. B. 60 Grammen Jod, 15 Grm. Phosphor und 8 bis 9 Grm. Wasser). Nachdem man den Tubulus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine

Jodwasser-  
stoffsaurer  
Phosphor-  
wasserstoff.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 90.

\*\*) A. a. O. p. 93.



abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure; diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welcher letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu der salzartigen Verbindung verbindet. Durch gelindes Erhitzen treibt man sie nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Th. wiegt. Die im Ueberschuss sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht und wird vom Wasser aufgenommen. Die erhaltene salzartige Verbindung ist etwas gelblich und muß nochmals umsublimirt werden. Am besten ist es hierbei noch eine geringe Spur Wasser zuzusetzen, weil sie dadurch in größeren und regelmäßigeren Krystallen erhalten wird. Die sich dabei bildende Jodwasserstoffsäure bleibt, als weniger flüchtig, zurück. Die erhaltene Verbindung ist flüchtig bei einer Temperatur, die noch nicht bis zu  $+128^{\circ}$  geht. In Gasform läßt sie sich entzünden und verbrennt. Für sich wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser wird sie zersetzt in nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in Jodwasserstoffsäure. Ist diese aber concentrirt, so wird jene von dem darin enthaltenen Wasser nicht mehr zersetzt. Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuererscheinung. Ueberchlorsäure entzündet dieselbe nicht, zersetzt sie aber in der Wärme. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in

der Säure schlägt sich Phosphor, Schwefel und Jod nieder. — Die Wirkung der Alkalien darauf hat Serullas zu untersuchen vergessen. Chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali entzünden dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter muß dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaures Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, daß zuerst die Jodwasserstoffsäure ihre Reaction äußert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äußert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaures Silberoxyd auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird bloß Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Vermischt man das Salz mit Quecksilberbromid, so entsteht eine Doppelzersetzung, man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoff, gemengt jedoch mit unzersetztem jodwasserstoffsäuren Salz, zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Macht man denselben Versuch mit Quecksilberchlorid, so erhält man Jodquecksilber, Salzsäuregas und Phosphorwasserstoffgas, das ich die beiden letzteren nicht mit einander verbinden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. Von wasserfreiem Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt, es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, und es bildet sich Jodwasserstoffäther, welcher aus der Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird. Schwefelsäurehaltiges Weinöl ( $=\text{S} + \text{C}^4\text{H}^6$ ) wird in der Wärme sogleich, bei

gewöhnlicher Temperatur nur langsam davon zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, phosphoriger Säure und Jodwasserstoffäther. — Wie sich Kalium oder dessen Amalgam zu diesem Salz verhält, hat Serullas nicht untersucht, obgleich in diesem Fall die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs gewiss ein wichtiger Gegenstand der Forschung gewesen wären.

#### Chlorjod.

Liebig \*) hat gefunden, dass Jod nicht so viel Chlor absorbiren kann, dass die Verbindung 1 Atom Jod und 5 At. Chlor entspricht, sondern es nimmt stets weniger auf. Nachdem festes Chlorjod mehrere Tage mit Chlorgas in Berührung gelassen war, liess es, beim Neutralisiren seiner wässrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron, viel Jod fallen. Beim Auflösen von festem Chlorjod in Wasser entsteht daher niemals blofs Jodsäure und Salzsäure, sondern entweder eine niedrigere Oxydationsstufe von Jod, oder eine Lösung von Jod in Salzsäure. Im ersteren Falle wird diese Oxydationsstufe bei Zusatz von Alkali in Jod und Jodsäure zersetzt.

#### Brom- und Jod-Kiesel.

Serullas \*\*) hat den Bromkiesel untersucht, der bisher noch nicht dargestellt war. Man erhält ihn, wenn man Bromgas über ein stark glühendes, inniges Gemenge von Kohle und Kieselerde leitet. Das Product ist eine Flüssigkeit, welche viel überschüssiges Brom enthält; (dieser Ueberschuss möchte jedoch dadurch zu vermeiden sein, dass man das glühende Gemenge sehr verlängert, und im Verhältniss zur Kohle einen Ueberschuss von Kieselerde anwendet). Sie muss über Quecksilber unde-

\*) Geiger's Magazin, XXXIV. 27.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 87.

stillirt werden; beim Schütteln damit verdickt sie sich, unter Erwärmung, zu einem Magma. Der davon abdestillirte Bromkiesel ist farblos und stark rauchend. Er erstarrt zwischen  $-12^{\circ}$  und  $15^{\circ}$ . Er riecht ätherartig, was von einer Einmischung von Bromkohlenstoff herrührt, (Serullas hatte die Kieselerde mit einem Ueberschuß von Kohle gemengt). Sein Siedepunkt ist zwischen  $+148^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ ; er sinkt in Schwefelsäure unter, welche sich damit langsam in Kieselerde, Brom und schweflige Säure zersetzt. Kalium entzündet sich darin bei gelinder Erwärmung, und verursacht eine Explosion, welche leicht das Gefäß zerschmettert. Von Wasser wird er in Kieselerde und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Wird Bromkiesel in eine Glocke voll Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber gebracht, so sind sie ohne Wirkung auf einander, so lange nicht Feuchtigkeit hinzukommt; dann aber bildet sich bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff und Kieselerde.

Serullas hat bei dieser Gelegenheit den Chlorkiesel und Bromkiesel mit einander verglichen. Der erstere kocht schon bei  $+50^{\circ}$ , ist leichter als Schwefelsäure, auf deren Oberfläche er sich in Salzsäure und Kieselerde verwandelt, kann nicht bei  $-20^{\circ}$  feste Form annehmen, und kann ohne Zersetzung über Kalium destillirt werden.

Serullas \*) hat ferner die im Jahresb. 1829, Chlorcyan. p. 89., angeführte Bereitungsweise des Chlorcyans in der Art abgeändert, daß man, nachdem das Chlorcyangas durch Einsenkung des Gefäßes in ein Gemenge von Eis und Kochsalz abgekühlt und krystallisirt ist, Wasser in das Gefäß gießt und umschüt-

\*) Poggend. Annalen, XXI. 495.

telt, wodurch sich das Chlorcyan auflöst, so daß das Wasser alsdann sein 25faches Volumen Chlorcyangas enthält. Diese Flüssigkeit wird in eine Retorte gegossen, an welche eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Vorlage luftdicht angefügt ist; aus dieser Vorlage führt eine Glasröhre in eine leere Flasche, die mit einem Gemenge von 2 Th. Eis oder Schnee und 1 Th. Kochsalz abgekühlt erhalten wird. Beim gelinden Erwärmen geht das Chlorcyan mit Aufbrausen gasförmig weg, setzt sein Wasser in der Vorlage ab, und condensirt sich in der Flasche zu einem Liquidum, welches bald erstarrt. Seine Tension ist dann nicht so stark, daß nicht die Flasche verschlossen und dasselbe aufbewahrt werden könnte. Der Stöpsel muß aber festgebunden, und die Flasche beim jedesmaligen Oeffnen vorher abgekühlt werden. Gießt man etwas Wasser hinzu, ehe man die Flasche verschließt, so wird die Tension weit geringer. Nach dem Verschließen der Flasche und dem Herausnehmen aus der Kältemischung, bemerkt man alsdann zwei Flüssigkeiten; die obere ist ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser; die untere, farblose, wasserähnliche, scheint eine chemische Verbindung von Chlorcyan mit Wasser zu sein. Die Flasche kann nun bei gewöhnlicher Lufttemperatur geöffnet werden, ohne daß das Chlorcyan sogleich gasförmig entweicht.

*Oxyde und  
Sauerstoff-  
säuren der  
Metalloide.  
Höchste  
Dichtigkeit  
des Wassers.*

Ueber die Ausdehnung des Wassers durch Wärme, sind von Stampfer \*) sehr wichtige Untersuchungen angestellt worden. Die Methode dabei bestand darin, daß in destillirtem Wasser bei ungleichen Temperaturen ein hohler messingener Cylin-

\*) Poggend. Annalen, XXI. 75.

er gewogen wurde. Es scheinen dabei alle Vor-  
 maassregeln beobachtet worden zu sein. Es  
 die durch den Luftdruck und bei Tempera-  
 Änderung entstehende Spannung in den Wän-  
 des Cylinders gemessen, die eigene Volum-Ver-  
 rung des Cylinders, in Folge der Erhöhung oder  
 drigung der Temperatur, bestimmt; hinreichend  
 und justirte Thermometer angewendet; und  
 meisten Versuche bei einer Temperatur des Zim-  
 angestellt, welche der des Wassers ungefähr  
 war. Das Wasser war destillirt und durch  
 von Luft befreit. Gleichwohl wurde es mit  
 ausgekochtem, immer nur erst am dritten Tag  
 tauscht. Sicherer wäre es hier gewesen, be-  
 lufthaltiges Wasser anzuwenden, und ein für  
 Mal mit der äussersten Genauigkeit das Ver-  
 des ausgekochten zum lufthaltigen zu bestim-  
 denn es ist keine lange Zeit erforderlich, damit  
 bis zur Sättigung in ausgekochtes und erkalte-  
 Wasser eindringe. Aus Stampfer's Versuchen  
 hervor, daß die höchste Dichtigkeit des Wassers  
 $+3^{\circ},75\text{ C.}$  fällt. Wir haben gesehen, (Jahresb.  
 p. 73., u. 1826, p. 71.,) daß Hällström nach  
 verschiedenen Methoden die höchste Dichtigkeit  
 Wassers nach der einen bei  $+4^{\circ},06$ ; und nach  
 anderen bei  $4^{\circ},10$  gefunden hat. Eine so große  
 weichung zwischen Versuchen, die mit aller er-  
 lichen Genauigkeit angestellt zu sein scheinen,  
 sehr auffallend. Der Unterschied zwischen Häll-  
 ström's und Stampfer's Resultat ist so, daß bei  
 $+1^{\circ}$  das Volumen des Wassers, nach letzterem,  
 $0,000098$  wäre; bei  $+10^{\circ}$  ist das Volumen des  
 Wassers, nach Hällström,  $0,000093$ , bei  $+20^{\circ}$   
 $0,00009335$  größer, als nach Stampfer. Uebrigens  
 sahen sowohl Biot als Muncke das Volumen

des Wassers gröfser erhalten als Stampfer. wifs verdiente es der Gegenstand, dafs ein mit hierzu erforderlichen Kenntnifs und Geschicklichkeit ausgerüsteter Physiker, alle hierüber angestellte Versuche zum Gegenstand einer genauen Prüfung machte, damit der wahre Wärmegrad für die Dichtigkeit des Wassers mit genügender Zuverlässigkeit bekannt werde, und man die Ursachen der gefundenen Abweichungen in den Resultaten der verschiedenen Methoden erfahre.

Unterschweflige Säure.

H. R o s e \*) hat die unterschweflige analysirt. Seine Analyse hat gezeigt, dafs Säure, wie man schon vorher annahm, aus einem Atomen-Anzahl Schwefel und Sauerstoff steht; aber ausserdem haben es seine Versuchsleiter allen Zweifel gesetzt, dafs das zusammengesetzte Atom derselben, wie wir ebenfalls schon mutbet hatten, aus 2 Atomen von jedem Element besteht,  $\ddot{S}$ , und dafs sie in ihren neutralen Salzen von einer Quantität Basis gesättigt wird, deren Sauerstoff nur halb so grofs ist, wie der der Säure. besteht, nach Rose's Analyse, das unterschweflige saure Natron aus  $Na\ddot{S}$ ; wird es in Wasser gelöst und in eine sehr verdünnte warme Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getropft, so entsteht ein Niederschlag, der aus  $AgS$  besteht, während eine gleiche Quantität Schwefel und Silber als  $Ag_2S$  in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Daraus folgt, dafs sich die Auflösung eines neutralen unterschwefligsauren Salzes in der Luft besser unverändert hält, als die eines neutralen schwefligsauren Salzes, indem das erstere durch Oxydation ein zweifach

---

\*) Poggend. Annalen, XXI. 436.

schwefligsaures, das letztere dagegen ein neutrales schwefelsaures Salz bildet.

Ich will bei dieser Gelegenheit auf einen meiner älteren Versuche über die Bildung der Schwefelalkalien auf nassem Wege aufmerksam machen \*), wobei ich die relativen Verhältnisse untersuchte, in welchen sich bei der Auflösung von Schwefel in kochendem Kalihydrat unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium bilden. Bei diesem Versuche wurde von der Säure des unterschwefligsauren Salzes eine Gewichtsmenge schwefelsaurer Baryt erhalten, die fast gleich war der des schwefelsauren Kali's, welches vom ganzen Kaligehalt gebildet wurde, was mit dem Verhältniß übereinstimmt, und mir damals dasselbe zu beweisen schien, daß  $\frac{3}{4}$  vom Kaligehalt reducirt werden, um  $\frac{1}{4}$  in unterschwefligsaures Salz zu verwandeln. Beachtet man aber den Umstand, daß, nach der eben angeführten Sättigungscapacität der unterschwefligen Säure, die Verbindung  $K\ddot{S} + 2KS^2$  werden muß, so muß bei der Analyse das Gewicht von 2 At. schwefelsaurem Baryt, und von 3 At. schwefelsaurem Kali,  $= 29,31 : 30,72$ , erhalten werden, wonach es also klar ist, daß das Resultat des Versuchs eigentlich die Richtigkeit der letzteren Ansicht bekräftigt.

Nach Saladin's \*\*) Bemerkung bringt schweflige Säure, wenn man sie zu einer wässrigen Lösung eines Jodürs oder zu liquider Jodwasserstoffsäure mischt, eine gelbe Färbung hervor, welche aber in der Luft wieder verschwindet, während etwas Jod abdunstet; durch mehr schweflige Säure wird sie dann von Neuem hervorgebracht. Dieses

Schweflige  
Säure u. Jod-  
wasserstoff-  
säure.

\*) K. Vet. Acad. Handl. 1821. p. 104.

\*\*) Journ. de Ch. med. VII. 528.



Verhalten scheint von der Bildung einer geringen Menge Jodschwefel herzuführen, ist aber nicht richtig ausgemittelt.

Bereitung von  
Schweflig-  
säuregas.

Knezaurek \*) hat eine ganz anwendbare Darstellungsmethode des Schwefligsäuregases beschrieben, die sich besonders zur Sättigung von Alkalien oder Bereitung von schwefligsauren Salzen eignet. Man vermischt in einer Retorte gepulverte Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure, daß die Masse nur feucht erscheint. Beim Erhitzen derselben entwickelt sich ein gleichförmiger Strom eines Gases, welches aus 2 Volumen Schwefligsäuregas und 1 Vol. Kohlensäuregas besteht. Die Operation kann bis zum Eintrocknen der Masse fortgesetzt werden, ohne Gefahr vor Ueberkochen und ohne Verlust der Retorte.

Salpetersäure  
gibt Ammo-  
niak mit  
Schwefelwas-  
serstoff.

Johnston \*\*) hat beobachtet, daß bei Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Salpetersäure, Ammoniak und eine kleine Portion Schwefelsäure entsteht. Er macht auf diesen Umstand besonders aufmerksam, in sofern er nicht ohne Einfluß ist bei Zersetzungen von salpetersauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff. Die Neigung, Ammoniak zu bilden, ist so groß, daß wenn Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte, besonders warme Auflösung von salpetersaurer Baryterde in Wasser geleitet wird, ein aus Schwefel und schwefelsaurem Baryt gemengter Niederschlag entsteht, und in der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise Ammoniak entdeckt werden kann.

---

\*) Zeitschrift für Physik und Mathematik von Baumgartner und v. Ettinghausen. IX.

\*\*) Ed. Phil. Journ. N. S. VI. 65.

Soubeiran \*) hat über die Oxydationsstufe des Chlors eine Untersuchung angestellt. Er vermischte chlorsaures Kali mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wassers verdünnt war, zu einem dünnen Brei, und erwärmte gelinde. Das so erhaltene Chloroxyd wurde zersetzt, als es durch eine Glasröhre geleitet wurde, die mit mehreren Biegungen versehen war, in deren unteren Theilen sich Quecksilber befand. Seine Zusammensetzung wurde übrigens so gefunden, wie sie von Davy und von Gay-Lussac gefunden worden ist, nämlich aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff. Da es aber auf Quecksilber einwirkt, so hielt es Soubeiran für wahrscheinlich, daß es ein Gemenge von Chlor mit einer anderen Oxydationsstufe des Chlors sein könne. Er liefs darum das Gas von Wasser aufsaugen, in der Voraussetzung, der größte Theil des Chlorgases werde unabsorbirt hindurchgehen. Diese Auflösung wurde dann erhitzt, so daß sich das Gas entwickelte, und nach dem Hinüberleiten über Chlorcalcium wasserfrei erhalten wurde. In einem Volta'schen Eudiometer wurde es durch den electrischen Funken explodirt; das Chlorgas wurde alsdann durch Kalilösung, und das Sauerstoffgas durch Phosphor absorbirt; was zurückblieb, war Stickgas und gab den Gehalt an atmosphärischer Luft im Gase zu erkennen. Chlorgas und Sauerstoffgas waren nun dem Volumen nach fast gleich. Als er das Gas in einer Flasche sammelte, welche ein wenig Wasser und geschlammtes Quecksilberchlorür enthielt, und es damit in Berührung liefs, wurde letzteres in Chlorid verwandelt, und das Gas gab dann nach der Detonation auf 10 Th. Chlor

Chlor, dessen  
Oxyde.

\*) Le Lycée, 30. Oct. 1831.

19,7 Sauerstoffgas, was sich bei Wiederholungen bestätigte, woraus also folgte, daß dieses Gas eine vorher unbekannte Zusammensetzung hatte, nämlich  $\text{Cl}$ , oder 1 Atom Chlor und 2 Atome Sauerstoff. Soubeiran schließt aus seinen Versuchen, daß Davy's Euchlorin und Stadion's Chloroxyd, welches eigentlich die Zusammensetzung der chlorigen Säure hatte, nichts Anderes als dieses Gas, gemengt mit Chlorgas, seien. Er glaubt, daß eine zu verdünnte Salzsäure die Entstehung von mehr Chlor veranlasse, eine concentrirte dagegen Chloroxyd, mit geringerer Einmischung von freiem Chlorgas, hervorbringe. — Diese Versuche sind nicht ohne Interesse; allein sie entscheiden nicht mit voller Gewißheit Soubeiran's Vermuthung, daß bei diesen Versuchen nur das eine Oxyd erhalten werde; denn es ist keine ungereimte Vermuthung, daß eine niedrigere Oxydationsstufe durch Wasser in Salzsäure und ein höheres Oxyd, und von Quecksilberchlorür ebenfalls in Chlor und in ein höheres Oxyd verwandelt werden könne. Diese Fragen bleiben noch zu entscheiden übrig, und es möchte dieß nicht so schwer sein, da zu vermuthen steht, daß wenn es mehrere Verbindungsstufen gibt, sie nicht allein verschiedene Zusammensetzung, sondern auch verschiedene Eigenschaften haben werden. — In Betreff der Existenz der chlorigen Säure und deren Salze, so glaubt Soubeiran die aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mehr mit der Annahme von chlorigsauren Salzen, als mit der von Oxyd-Chlorüren übereinstimmend; so z. B. fand er, daß eine Auflösung von Natron, auf gewöhnliche Weise mit Chlor gesättigt und im luftleeren Raum eingetrocknet, ihre bleichende Eigenschaft dabei nicht verloren hatte; als aber das trockne Salz mit einer gesättigten Lö-

sung von Kochsalz in Wasser extrahirt wurde, blieb eine Quantität Kochsalz zurück, die der theoretisch vorausgesetzten ungefähr entsprach. Ferner fand er, daß eine mit kohlensaurem oder oxalsaurem Ammoniak gefällte Lösung von Chlorkalk ein bleichendes Ammoniaksalz gab, was die Bildung einer Säure anzeigt, die sich mit dem Ammoniak verbinden konnte. Dieses Salz wurde nach mehrstündiger Aufbewahrung, oder beim Erwärmen auf leicht voraussehende Weise zerstört. Daß Chlor sich nicht für sich mit Ammoniak verbindet, ist bekannt. Soubeiran glaubt gefunden zu haben, daß chloorigsaure Salze, ohne vorhergegangene Zersetzung mit einer Säure, nicht so viel bleichen, wie das zu ihrer Bereitung verbrauchte Chlor gethan haben würde; er fand das Verhältniß wie 1:1,6. Theoretisch kann dies jedoch nicht richtig sein, wenn auch der Fall eintreffen kann, daß der Versuch so ausfällt; denn die Sauerstoff-Quantität, welche die chloorige Säure absetzt, um ein Metallchlorür zu werden, ist ganz gleich mit der, die entwickelt wird, um Chlorwasserstoffsäure zu werden. Da sich aber das chloorigsaure Salz mehr oder weniger in ein Gemenge von Chlorür und chlorsaurem Salz verwandelt hat, so kann das Bleichungsverhältniß ein ganz anderes und sehr veränderlich sein; auch kann der Fall eintreffen, daß bei einer gewissen Verdünnung die Auflösung des chloorigsauren Salzes wenig oder nur sehr langsam wirkt.

Im Zusammenhang hiermit möge angeführt werden, daß die, im Jahresh. 1831, p. 130., in Beziehung auf E. Dingler's Einwurf gegen die Existenz chloorigsaurer Salze, von mir gemachte Aeußerung: „Um eine richtige Ansicht zu bekommen, ist es nicht genug, sich damit zu begnügen, Schwierigkeiten zu

sehen, man muß sie auch aus dem Wege räumen \*), und vor Allem Allgemeinheit in den Resultaten suchen,« den ungenannten Herausgeber des pharmaceutischen Centralblatts \*\*) veranlaßt hat zu glauben, ich habe die Ansicht von der Existenz der chlorigsauren Salze aufgegeben. Diefs ist aber offenbar ein Mißverständniß des Sinnes meiner Worte. Ich wollte damit sagen, daß wenn man Beweise sucht, man sich lieber an solche halten solle, welche eine deutliche und leicht faßliche Sprache sprechen, und nicht an die verwickelten. Zu den ersten rechne ich das von mir angeführte Verhalten von Kali zu Chlor, zu den letzteren das von Döngler angeführte von Kalk zu Chlor.

Ueberchlor-  
säure u. deren  
Bereitung.

Serullas \*\*\*) hat eine sehr leichte Darstellungsweise der Ueberchlorsäure (Oxychlorsäure) aufgefunden. Chlorsaures Kali wird in einem Glas- oder Porzellangefäß so lange geschmolzen, als es noch bei mäßiger Hitze leicht fließt und unter Kochen Sauerstoffgas entwickelt. Sobald es sich zu verdicken und aufzublähen anfängt, nimmt man es vom Feuer. Es ist nun in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali verwandelt. Eine leichte Probe, daß alles chlorsaure Kali zersetzt ist, besteht darin, daß man eine kleine Menge davon pulvert und mit Salzsäure übergießt; wird es dann nicht gelb, so hält es kein chlorsaures Kali mehr †).

---

\*) Dort unrichtig übersetzt mit »erörtern.«

\*\*) II. Jahrgang. p. 610.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 323 und 294.

†) Liebig bemerkt (Geiger's Magazin XXXIV. 128.), daß die Operation am sichersten in einer Retorte vorgenommen, und die Quantität des entwickelten Sauerstoffgases bestimmt wird. Liebig bekam von 1 Unze chlorsaurem Kali, nachdem

man reibt nun das Salz zu Pulver und löst es in kochend heissem Wasser auf; beim Erkalten setzt sich eine große Menge überchlorsaures Kali in kleinen zehenden Krystallen ab. Serullas erhielt von 100 Grammen chlorsaurem Kali  $17\frac{1}{2}$  Grm. überchlorsaures. Indessen ist es besser, nicht alles chlorsaure zu zersetzen, weil man sonst leicht auch vom überchlorsauren zersetzt.

Um daraus Ueberchlorsäure zu bereiten, kocht man das fein gepulverte Salz mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure, läßt die Flüssigkeit nach der eingegangener Zersetzung erkalten, gießt sie ab und verdunstet sie bei gelinder Wärme, wobei Wasser und Kieselfluorwasserstoffsäure verdunsten, bis sich das aufgelöst gebliebene Kieselfluorkalium abscheidet. Nachdem die Säure auf diese Weise concentrirt worden ist, wird sie in einer Retorte destillirt. Fängt man dabei die erste, wasserhaltigere Fraction besonders auf, so kann man den größten Theil der Säure so concentrirt erhalten, daß sie spec. Gewicht bekommt und erst bei  $+200^{\circ}$  siedet. In diesem Zustand raucht sie ein wenig an Luft und zieht Feuchtigkeit an, womit sie sich, wie der Schwefelsäure, in dem Grade verdünnt, wie sie nach 8 bis 10 Tagen ihr Gewicht fast vergrößert haben kann. Läßt man den Dampf der siedenden Säure gegen trocknes Papier blasen, so färbt es sich.

Wird die so concentrirte Säure mit ihrem 4- bis 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure gemischt und destillirt, so wird das Gemische gelb,

— durch Schmelzen 4 Bouteillen (ungefähr 133 Dec. C. Z.) Sauerstoffgas entwickelt hatte, 3 Drachmen und 40 Gran überchlorsaures Kali.

indem sich ein großer Theil Säure in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt; bei der Destillation aber eine ölige Flüssigkeit über, die in der Vorlage Krystallen erstarrt. Diefes ist Ueberchlörsäure, welche keine Schwefelsäure enthält. Man erhält bei theils eine zusammengehäuften Masse, theils Krystalle, die vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung zu sein scheinen. Wahrscheinlich ist das eine wasserfreie, und das andere wasserhaltige Säure. Nach Serullas enthalten die Krystalle wenigste Wasser und sind am flüchtigsten. Die Masse schmilzt bei  $+45^{\circ}$ . Sie zerfließt rasch in der Luft, und bewirkt, in geschmolzenem Zustande in Wasser getropft, ein Zischen wie ein eingetauchtes glühendes Eisen. Man muß die Destillation abbrechen, sobald man sieht, daß die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren; denn alsdann kömmt das von der Schwefelsäure zurückgehaltene Wasser und löst die krystallisirte Säure auf.

Verbindung  
von Chlor mit  
Stickoxydgas.

E. Davy \*) hat das Gas untersucht, welches sich aus einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und fein geriebenem, geschmolzenem Chlortrium entwickelt; er hält es für eine chemische Verbindung von Chlor mit Stickoxydgas, und es besteht aus einem Volumen von jedem ohne Condensation. Unter den damit angestellten Versuchen ist aber kein einziger, der anders ausfallen würde, wenn die Gase bloß mit einander gemengt wären.

Jodoxyd.

Sementini \*\*) gibt wiederum an, daß

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 355.

\*\*) Journal of the Royal Instit. II. 77. — Sementini sagt an, und hebt es besonders hervor, daß die Vereinigung von Sauerstoff bei einer erhöhten (elevated) Temperatur geschehen müsse, da in der französischen Uebersetzung von Berzelius

und Sauerstoffgas, wenn sie beide in erhitztem Zustand mit einander in Berührung kommen, sich mit einander zu einem Jodoxyd verbinden, welches ein gelbes Gas bilde, und sich auf den kälteren Theilen in Gestalt ölartiger Tropfen condensire. Es soll auch erhalten werden, wenn Jod mit wasserfreiem Bariumsuperoxyd vermischt und in einer Retorte erhitzt werde. Selbst mit Baryterde und Jod soll es erhalten werden. In wasserfreiem Zustand ist es eine bernsteingelbe Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz, und mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Mit brennbaren Körpern zersetzt es sich leicht, und in concentrirtem Zustand entzündet es sich mit Phosphor und Kalium. Es vermischt sich nicht mit Jod. — Sementini verspricht, uns später mit einer jodigen Säure bekannt zu machen.

A. Connel \*) hat gezeigt, dass Jod, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, in Jodsäure verwandelt werden kann; die Säure muss hierbei stark concentrirt und in grossem Ueberschuss vorhanden sein, und der Versuch in einem Destillationsgefäss geschehen, um nicht das während des Kochens sich verflüchtigende Jod zu verlieren. Duflos hat diese Angabe bestätigt und gezeigt, dass je concentrirter die Säure ist, um so besser der Versuch glücke, so wie dass die Bildung von Jodsäure nicht eher statt finde, als bis alle salpetrige Säure ausgetrieben ist. Duflos bekam von  $\frac{1}{2}$  Unze Jod

Jodsäure,  
neue Berei-  
tungsart.

---

lius Chemie von einer niedrigen (low) Temperatur die Rede sei. In meinem Traité de Chimie, II. 80., steht, dass Jod und Sauerstoffgas durch einen »tube faiblement rougi« geleitet werden sollen.

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 492. 496.



und  $2\frac{1}{2}$  Unze concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen und zuletzt Abdampfen der Säure im Wasserbade,  $5\frac{1}{2}$  Drachme Jodsäure; nur ganz wenig Jod war mit der Säure übergegangen. Das Gewicht der Jodsäure zeigt, daß sie wasserhaltige Säure ist. Sie muß nochmals aufgelöst und abgedampft werden, um die von etwas anhängendem Jod verursachte röthliche Farbe wegzunehmen. Mit gewöhnlichem Scheidewasser wird die Jodsäure nicht gebildet. Bei der Oxydation des Jods durch die concentrirte Säure wird Stickoxydgas entwickelt.

Nach Gaultier de Claubry \*) wird die Jodsäure von salpetriger Säure zersetzt, sobald Wasser hinzukommt. Nach Duflos schlägt sogar rauchende Salpetersäure aus einer Auflösung von Jodsäure in concentrirter Salpetersäure reducirtes Jod nieder. Dieser Umstand zeigt, wie nothwendig es ist, zur Bereitung von Jodsäure eine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure anzuwenden.

Liebig \*\*) hat noch eine andere Bereitungsweise der Jodsäure angegeben, von allen wahrscheinlich die vortheilhafteste. Man übergießt Jodpulver mit dem 8fachen Gewichte Wassers, und leitet Chlorgas hinein, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Diese wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, bis sich Jod niederschlägt, worauf mehr Chlorgas eingeleitet wird, bis die Flüssigkeit wieder klar und farblos geworden ist, worauf man sie mit Natron sättigt. Zeigt sich von Neuem ein Niederschlag von Jod, so muß mehr Chlorgas eingeleitet werden. Die Lösung wird

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 221.

\*\*) Geiger's Magazin, XXXIV. 30.

nun mit Chlorbarium niedergeschlagen, und der erhaltene jodsaure Baryt gewaschen und getrocknet. 9 Th. jodsaurer Baryt werden nun  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem 10- bis 12fachen Gewicht Wassers verdünnt wird, gekocht, worauf man filtrirt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft. Nach einigen Tagen bilden sich darin schöne große Krystalle. Auch die Mutterlauge verwandelt sich beim freiwilligen Abdampfen zuletzt ganz und gar in krystallisirte Jodsäure. Bei der Verdunstung in der Wärme erhält man nur eine weiße Salzmasse, und hatte man zu weit abgedampft, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse.

Ueber die Natur der knallsauren Salze hat **Knallsäure.** Kühn \*) eine Hypothese versucht, die, mit dem Anschein erklären zu können, warum die knallsauren Salze mit Knall, cyansaure aber ohne Knall abbrennen, gleichwohl durchaus nichts erklärt. Er stellt sich nämlich vor, die sogenannten knallsauren Salze seien eine Art Doppelsalze, in denen ein Atom eines Cyanürs verbunden sei mit einem Atom eines Salzes, welches aus dem Oxyd desselben Radicals und einer Säure zusammengesetzt sei, die aus 1 Atom Cyan und 3 At. Sauerstoff bestehe, und welche mit größerer Leichtigkeit als die Cyansäure ihren Sauerstoff fahren lasse. Nach dieser Ansicht bestände das knallsaure Silberoxyd aus  $\text{AgCy} + \text{Ag}\ddot{\text{C}}\text{y}$ . Eine solche Verbindungsweise wäre keine Ungereimtheit; eine entsprechende findet man in dem von Wöhler entdeckten Salz, aus 1 At. Cyansilber und 1 At. salpetersaurem Silberoxyd,  $= \text{AgCy} + \text{Ag}\ddot{\text{N}}$ . Als Be-

\*) Neues Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 503.

weis, daß so das Salz zusammengesetzt sei, führt Kühn an, daß Knallsilber, mit seinem 20fachen Gewichte gepulverten schwefelsauren Kali's gemengt und erhitzt, Silber und Cyansilber hinterläßt, und gerade so viel Kohlensäure und Stickgas entwickelt, wie wenn sich der ganze Kohlenstoffgehalt im  $\text{AgCy}$  mit dem ganzen Sauerstoffgehalt verbunden hätte. Gegen diese Ansicht kann angeführt werden: 1) daß sie nichts erklärt, denn man sieht nicht ein, warum nicht nach der Formel  $\text{AgCy}$  eben so gut, wie nach der ersteren, Cyansilber, freies Silber, Kohlensäuregas und Stickgas entstehen sollen, warum nach der ersteren eine raschere Zersetzung statt finden soll, als nach der letzteren. Auch sieht man leicht, daß in der Formel für das knallsaure Silberoxyd-Kali, die nach Kühn  $\text{AgCy} + \text{KCy}$  wäre, kein Umstand vorhanden ist, der eine explodirende Eigenschaft voraussehen läßt; und dennoch explodirt es. Auf den Grund der relativen Stellungsweise der Atome zu einander eine Erklärung zu wagen, und die Art zu beschreiben, ist mehr Vermuthung, als man sich erlauben darf. Daß die Stellung der Atome verschieden sein müsse, setzt die isomerische Natur dieser Verbindungen an und für sich voraus; es bedurfte nicht der neu angenommenen Hypothese, um erklärt zu werden; man hat keinen Grund, eine so beschaffene Umsetzung zwischen den Elementen anzunehmen, aus welcher Verbindungen folgen, deren Existenz ihren einzigen Beweis in der Nothwendigkeit für die Hypothese hat. Ohne also dieser Idee, als einer leicht hingeworfenen Vermuthung, alles Interesse abzusprechen, hat sie doch als annehmbare Erklärung, wozu sie Kühn erheben wollte, durchaus keinen Werth für mich.

Edmund Davy \*) hat Versuche über die Knallsäure und ihre Salze bekannt gemacht; er erhielt die Säure in verdünnter Lösung auf die Weise, daß er knallsaures Quecksilber unter Wasser mit fein vertheiltem Zink zersetzte, und dadurch eine, seiner Angabe nach, quecksilberfreie Lösung erhielt, aus welcher das Zinkoxyd durch Barythydrat, und die Baryterde nachher durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde. Das Liquidum hatte einen starken Geruch, der an Blausäure erinnerte, und einen anfangs süßen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack, und gab bei der Sättigung mit Basen knallsaure Salze. In der Luft verflog die Säure bald daraus. In einer verschlossenen Flasche färbte sie sich allmählig gelb, und setzte ein gelbes Pulver ab; dabei verlor sie ihren Geruch, gab aber gleichwohl noch mit salpetersaurem Silber einen gelben explodirenden Niederschlag. Mit vollkommener Kenntniß von Gay-Lussac's und Liebig's Untersuchung, hat Davy diese Säure untersucht, und bedeutend abweichende Resultate erhalten; er erklärt, er halte Gay-Lussac's und Liebig's Apparat für nicht so gut berechnet zur Erhaltung von genauen Resultaten, wie seinen eigenen. Mir aber will es scheinen, als müsse es ganz besonders verdienstvoll gewesen sein, mit einer solchen Anstalt, wie sie Davy anwendete, zu richtigen Resultaten zu gelangen. Auch fand er die Zusammensetzung der Knallsäure entsprechend der Formel  $1\frac{1}{2}N + 2C + H + O$ , zufolge dessen er die Meinung, daß sie eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff sei, verwirft. Im knallsauren Silberoxyd fand er, diesem

---

\*) Transactions of the Royal Dublin Society. 1829. In besonderem Abdruck vom Verfasser gefälligst mitgetheilt.

Atomgewicht gemäß, 74 p. C. Silberoxyd, nämlich  $3\frac{1}{2}$  p. C. weniger, als alle Uebrigen. — Bei den Salzen werde ich auf seine Untersuchungen der Fulminate zurückkommen.

Eine von Davy angeführte Thatsache, die Aufmerksamkeit verdient, ist folgende: Eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd wurde in eine Flasche voll Chlorgas gegossen. Es fand sogleich Einwirkung statt, und es wurde ein öartiger Körper, wie Chlorstickstoff, abgeschieden, der aber nicht explosiv war. Er war flüchtig, hatte einen scharfen, eignen Geruch, schmeckte süß und zusammenziehend, wurde nicht von Wasser gelöst, und gab mit Ammoniak eine seifenartige Verbindung. Er röthete das Lackmuspapier nicht sogleich, bekam aber diese Eigenschaft nach kurzer Zeit.

*Metalle.*  
a) *Electrone-*  
*gative*  
Reduction  
von Chrom.

Liebig \*) hat gezeigt, daß aus Chromchlorür das Chrom durch Ammoniak reducirt werden kann. Bekanntlich verliert das Chlorür, nach dem Abdampfen zur Trockne und gelindem Erhitzen, sein Wasser, und wird pfirsichblüthroth, ohne sich zu sublimiren oder Salzsäure zu bilden. Man erhitzt es in einer Glaskugel und leitet Ammoniakgas hindurch; unter Bildung einer purpurrothen Flamme wird das Ammoniak theils zersetzt, theils verbindet es sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salmiak, der sich sublimirt, und das Chrom bleibt in Gestalt eines schwarzen oder chocoladefarbenen Pulvers zurück. Unter dem Polirstahl nimmt es Metallglanz an, und beim Erhitzen verbrennt es zu einem schwarzen Oxyd, von dem Liebig nicht sagt, ob es das gewöhnliche grüne ist, welches sich zuweilen schwarz zeigt.

Nach

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 110.

Nach Liebig erhält man ein vorzüglich schön grünes Oxyd, wenn man das Chromchlorür in offenen Gefäßen bis zum Glühen erhitzt. Die Ursache davon scheint der Zustand von Vertheilung zu sein, worin es sich befindet; denn das Chlorür, indem es sein Wasser verliert, bläht sich fast wie Alaun auf, und indem sich das Chrom oxydirt, geht vermuthlich nicht bloß Chlor, sondern ein flüchtiges Chromsuperchlorid fort, und hinterläßt das gebildete Oxyd um so poröser.

Grünes  
Chromoxyd.

Wird das Chlorür in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so erhält man ein krystallinisches, glänzend schwarzes Schwefelchrom.

Schwefel-  
chrom.

Marx \*) hat einige Versuche über das Verhalten des Selen zum Licht angestellt. Von dem Selen, welches Zinken hat bereiten lassen, und welches er ganz rein fand, konnte er keine so dünne Masse darstellen, daß es durchsichtig wurde; aber er goß geschmolzenes Selen auf eine Spiegelscheibe aus, von welcher es sich nach dem Erkalten leicht ablöste. Bei Untersuchung des Vermögens dieser Fläche, das Licht zurück zu werfen und zu polarisiren, fand er, daß Selen in dieser Hinsicht den Schwefel übertrifft, und dem Diamant ziemlich nahe kommt.

Selen, dessen  
Polarisations-  
vermögen.

Johnston \*\*) hat ein neues Vorkommen des Vanadins aufgefunden, auf einer verlassenen Grube in Schottland, wovon das Weitere unten im mineralogischen Bericht. Er gibt an, das Vanadin auf die Weise reducirt erhalten zu haben, daß er die gepulverte Säure mit Oel zu einem Teig angemacht und in einem Kohlentiegel einem 3stündigen Geblä-

Vanadin

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 16.

\*\*) Edinb. Journ. of Science. N. S. V. 318.

sefeuer ausgesetzt habe. Die erhaltene metallische Masse hatte folgende Eigenschaften: ihre Farbe war weiß, mit einem Stich ins Rothe, wie Wismuth; sie besaß Zusammenhang, und war so hart, daß sie kaum von der Feile angegriffen wurde, sondern sich leicht zu einem grauen Pulver stoßen ließ. Beim Erhitzen in der Luft liefs sie sich entzünden und beim Erhitzen in Sauerstoffgas verbrannte sie mit einer rothen Flamme und hinterliefs ein blaues Oxyd von krystallinischer Textur. — So dargestellte Vanadin möchte wohl kohlenstoffhaltig gewesen sein.

Reduction des  
Antimons aus  
Schwefelantimon.

Die von Duflos angegebene Methode, metallisches Antimon darzustellen (Jahresb. 1832, p. 117, Note), hat Liebig \*) weniger vortheilhaft gefunden, und gibt, nach ihm, kein reines Metall. Man soll man das Antimon nach einer von Duflos angegebenen Vorschrift erhalten können; dieser werden 100 Th. Schwefelantimon, 55 Th. Hammerschlag, 45 Th. Kohlensaures Antimon und 10 Th. Kohle mit einander gemengt und zusammengeschmolzen, wodurch 69 Th. Antimon erhalten werden. — Nach Duflos Methode erhält Liebig nur 65 Th. arsenikhaltiges Antimon, aber das nach Berthier's Methode erhaltene Antimon wohl eisenfrei? Liebig gibt darüber nichts an.

Geruch des  
Antimondampfes.

Buchner und Herberger \*\*) geben an, daß die Dämpfe von Antimon, welches, nach der Duflos angegebenen Methode, von Arsenik gereinigt worden ist, einen deutlichen knoblauchartigen Geruch haben, und demzufolge erklären sie, daß man aber zuvor untersucht zu haben, ob das so be-

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 19.

\*\*) Buchner's Repertorium, XXXVIII. 391.

dass Antimon wirklich arsenikfrei gewesen ist, »dass ein Knoblauchgeruch dem in der Luft schmelzenden Antimon eigenthümlich sei, ohne dass er von Arsenik herrühre.« Ich habe dieses Verhalten untersucht; zwei auf verschiedenen Wegen gewonnene Proben, von denen ich die Vermuthung hatte, dass sie arsenikfrei seien, wurden vor'm Löthrohr untersucht, und gaben einen schwachen, aber doch arsenikalischen Geruch. Nachdem aber ein Theil Antimon beim Versuche verflüchtigt worden war, konnte dieser Geruch nicht wieder hervorgerufen werden, war aber sogleich bemerkbar, sobald auf ein neues Antimonkorn geblasen wurde. Hieraus folgt also, dass es schwerer ist, als man vermuthete, aus Antimon die letzten Spuren von Arsenik wegzunehmen, dass aber alsdann *Antimon keinen Knoblauchgeruch gibt*.

Die Frage über die Zusammensetzung des Kermes. Kermes.  
mes, sollte, nach Allem was darüber gegen und für einen angenommenen Sauerstoffgehalt darin angeführt ist, entschieden sein. Brandes \*) hat sie von Neuem vorgebracht, und sucht zu beweisen, dass der Kermes eigentlich aus einer Verbindung von 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd und 6 At. Wasser besteht, worin jedoch öfters variirende Quantitäten von Kali und Natron enthalten seien. Obwohl nicht zu läugnen ist, dass zufolge mehrerer Bereitungsarten des Kermes eine Einmischung von Antimonoxydkali nicht vermieden werden kann, so kann doch nicht ernstlich behauptet werden, dass Crocus und Kermes eine und dieselbe Verbindung seien, indem sich ersterer, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoff-Kalium, sogleich in Kermes ver-

\*) Brandes Archiv, XXXVII. 257.



wandelt, dadurch, daß das darin enthaltene Antimonoxyd zu Schwefelantimon wird. Brandes analytische Methode ist von der Art, daß seine Resultate unmöglich für zuverlässig angenommen, und noch weniger als entscheidend bei einer streitigen Frage angeführt werden können. Die vorhandene Sauerstoff-Quantität hat er nicht direct nachgewiesen, sondern in jeder einzelnen Probe von Kermes hat er den Gehalt von Antimon, Schwefel, Alkali und Wasser besonders bestimmt, und angenommen, daß der Verlust, der sich bei der Addition zeigte, Sauerstoff sei. Allein es ist klar, daß je weniger gut eine solche Analyse bewerkstelligt wird, um so kräftiger das Resultat zu Gunsten für die Gegenwart des Sauerstoffs sprechen muß.

**Tellur.**

Cölreuter \*) hat eine Darstellungsmethode des reinen Tellurs angegeben; man soll das Tellurerz in Königswasser auflösen, mit einem so geringen Zusatz von Salpetersäure, daß kein großer Ueberschuß in der Flüssigkeit bleibt, dieselbe dann zur Trockne verdunsten, das zurückbleibende Salz in Wasser lösen, filtriren, das Tellur auf Eisen niederschlagen, und den Niederschlag zum Regulus zusammenschmelzen. — Gewiß ist unter den früher angegebenen Verfahrungsweisen zur Darstellung des Tellurs keine, welche ein so unreines Product gibt, wie diese; denn außer den durch Eisen fällbaren Metallen, welche mit dem Tellur in dessen Erz enthalten sein können, kommt nun auch noch Eisen von dem fällenden Metallstück hinzu. Das Tellur hat außerdem die Eigenschaft, daß Metalle, die für sich allein auf nassem Wege durch ein gewisses an-

---

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831, II. 214.

deres Metall nicht gefällt werden, von diesem mit Tellur in Gestalt von Tellurmetallen fällbar sind.

Eine ausführliche Arbeit über das Tellur, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigte, aber noch nicht so vollendet ist, daß ich die mancherlei interessanten Resultate derselben schon hier mittheilen könnte, hat mich in die Nothwendigkeit versetzt, dieses Metall im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, wobei ich fand, daß alle bisher in dieser Absicht vorgeschriebenen Wege kein vollkommen reines Tellur geben.

Das Tellurwismuth von Schemnitz in Ungarn, ist gegenwärtig das Mineral, welches mit den geringsten Kosten dieses interessante Metall liefert. Zu meinen Versuchen erhielt ich einen Vorrath davon durch die Freigebigkeit des Herrn Bergrathes Wehrle. Für diejenigen, welche sich daraus reines Tellur darstellen wollen, will ich hier die Methode angeben, die mir am vortheilhaftesten zu sein scheint. — Das Mineral wird gepulvert und durch Waschen von fremden oxydirten und erdigen Materien befreit (die man aber nicht wegwirft, da sie Telluroxyd enthalten); alsdann vermischt man das Pulver mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, und macht das Gemenge mit Baumöl zu einem steifen Teig an, den man in einen, mit einem Deckel wohl zu bedeckenden Tiegel legt. Er wird anfangs behutsam, und zuletzt bis zum vollen Rothglühen erhitzt; wenn sich zwischen den Deckelfugen keine Flammen mehr zeigen, nimmt man ihn aus dem Feuer und läßt ihn erkalten. Die erkaltete Masse ist ungeschmolzen, porös und dunkelbraun. Nachdem sie zu Pulver gerieben ist, wird sie in ein Filtrum gelegt, und darin mit gut ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgelaugt. Bei Anwendung der

von mir beschriebenen Waschflasche, so daß das Filtrum von nachfließendem Wasser beständig voll erhalten wird, geht dieses Auslaugen um so vollständiger vor sich. Auf dem Filtrum bleibt eine dunkle pulverförmige Masse von Kohle und Wismuth, worin wenig Tellur mehr zurückgeblieben ist. Die ablaufende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Tellurkalium in Wasser, ist anfangs tief, undurchsichtig purpurroth, und fängt bald an metallisches Tellur abzusetzen. Vermittelst eines Blase-rohres bläst man Luft durch dieselbe, wobei sich das Kalium oxydirt und das Tellur sich niederschlägt. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt eine kleine Menge Schwefeltellur und Selentellur aufgelöst; sie können mit Salzsäure niedergeschlagen werden.

Das gefällte Metall wird mit kochend heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Alsdann wird dasselbe in ein längliches Porzellangefäß gelegt, welches man in ein Porzellanröhr einsetzt; in diesem wird es bis zum Glühen erhitzt, und während dessen ein Strom von Wasserstoffgas darüber geleitet. Das Tellur braucht zum Destilliren eine so starke Hitze, daß es für sich nicht bei den gewöhnlichen Hitzgraden in einer Porzellanretorte destillirt werden kann; aber bei der eben genannten Vorrichtung verdampft es mit großer Leichtigkeit, und sammelt sich in dem kälteren Theile der Röhre an; diese muß ein klein wenig geneigt sein, damit das Metall von der Stelle, worauf es sich zuerst condensirt, abfließe. In dem Porzellangefäß bleibt ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, mit einem Gehalt von Tellurkupfer, Tellurcisen und Tellurmangan, die alle

mit dem im Wasser aufgelösten Tellurkalium verbunden waren.

Aus dem Tellursilber erhält man nach dieser Methode nur eine ganz geringe Menge Tellur. Am vortheilhaftesten ist es hier, das Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, bei einer Temperatur, wobei das Chlortellur verflüchtigt wird, und das Chlorsilber zurückbleibt. Das Chlortellur condensirt sich in fester Form, und was davon dem überschüssigen Chlorgas mitfolgt, wird in Wasser aufgefangen. Die Lösung des Chlortellurs in Salzsäure wird mit schwefligsaurem Natron gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit Wasserstoffgas destillirt. Er kann Selen enthalten, wovon das meiste als ein rother Rauch mit dem Wasserstoffgas weggeht. Aber völlig selenfrei erhält man das Tellur auf diese Weise nicht, wenn man es nicht zuvor in Gestalt von Oxyd bis zum Schmelzen erhitzt hat, wobei die selenige Säure wegraucht.

Liebig \*) hat gezeigt, dass man bei der Reduction von schwefelsaurem Baryt oder schwefelsaurem Strontian zu Schwefelbarium oder Schwefelstrontium, gerade die Quantität von Kohlenpulver anwenden muss, die erforderlich ist, um mit dem Sauerstoff der Base und der Säure Kohlenoxydgas hervorzubringen. Das Gemenge braucht nicht einmal in einem Tiegel erhitzt zu werden. Man vermischt 4 Th. Schwerspath oder 5 Th. schwefelsauren Strontian mit 1 Th. feinem Kohlenpulver, knetet das Gemenge mit Mehlkleister zusammen, und formt sie in Cylinder, welche gut getrocknet werden. Sollen diese gebrannt werden, so legt man

b) *Electro-positive Metalle.*  
Schwefelbarium und Schwefelstrontium.

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 115.

zuerst eine Fuß hohe Kohlenschicht in den Ofen, und darauf schichtenweise die Cylinder und Kohlen. Man setzt die Kohlen von oben her in Brand, und ist der ganze Ofen in volle Gluth gekommen, so verschließt man ihn und läßt ihn abkühlen. Nach 5 bis 6 Stunden können die Cylinder herausgenommen werden, und man findet sie durchgebrannt. Sie bestehen gewöhnlich aus Zweifach-Schwefelbarium oder -Strontium und freier Erde, die, bei noch stärkerer Hitze, in völliger Weißglühhitze reducirt wird, so daß man bloß Schwefelbarium erhält. Im ersteren Falle krystallisirt, wenn man das erhaltene Schwefelmetall mit Wasser auskocht, nach Liebig, beim Erkalten das Hydrat der Erde heraus. Duflos \*) behauptete, daß wenn man das so erhaltene Schwefelmetall mit überschüssigem Kalkerdehydrat koche, man Schwefelcalcium erhalte, welches sehr schwerlöslich ist, und Baryt- oder Strontianhydrat. Liebig schreibt dies der erwähnten unvollständigen Zersetzung zu. Wird das gut durchgeglühte Schwefelmetall in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man die Erde in einer für mehrere Anwendungen passenden Form, und eine Auflösung von Schwefelnatrium, welches letztere auf mannigfaltige Weise anwendbar ist. Kocht man es z. B. mit Schwefel, und fällt die Auflösung mit Schwefelsäure, so erhält man präcipitirten Schwefel. Kurz, diese Zersetzungsweise der natürlichen schwefelsauren Erdsalze vereint in sich größere Vortheile, als die anderen Methoden.

Atomgewicht  
der Baryt-  
erde.

Auf Veranlassung der vorhergegangenen Streitigkeiten, über die Richtigkeit seiner Analyse des

\*) Brandes Archiv, XXXVI. 277.

Chlorbariums (Vergl. Jahresbericht 1831, p. 141.), hat Thomson \*) dasselbe erneuerten Untersuchungen unterworfen; er findet diese Analyse fehlerhaft, und berechnet nun demzufolge das Atomgewicht der Baryterde zu 950, statt zu 975, wie er es früher gefunden hatte. Diese Aenderung, die nun wenig von dem von mir bestimmten Atomgewicht 956 \*\*) abweicht, scheint beim ersten Blick von geringer Bedeutung; allein wenn man sich erinnert, daß Thomson's neue Bestimmungsweise der Atomgewichte, in vorher gemachten Abwägungen zusammengesetzter Körper und ihrer geraden Zersetzung nach seinen Atomzahlen, ohne in der Flüssigkeit etwas übrig zu lassen, bestand, so folgt hieraus, daß nicht allein alle Atomgewichte, die er auf diese Weise direct bestätigte durch Fällung mit Chlorbarium, oder die mit dessen Atomgewicht eintrafen, z. B. Schwefel, Schwefelsäure, Chlor, Kalium, Natrium u. a., sondern auch alle von diesen abgeleiteten, in der einen Ableitung von der anderen, fehlerhaft sein müssen, so oft die von Thomson als Beweis der Richtigkeit seiner Atomgewichte angegebene gerade Zersetzung statt fand. Daraus geht folglich hervor, daß kaum ein einziges von Thomson bestimmtes Atomgewicht so annähernd richtig sein kann, als man gegenwärtig fordern darf. Gewiß war diess schon vorher bekannt, allein erst jetzt ist es durch einen Beweis erwiesen, den Thomson selbst anerkennt.

---

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 392.

\*\*) Thomson nimmt an, daß sich alle Atomgewichte mit 00, 25, 50 oder 75 endigen müssen. Darum konnte er nicht bei dieser Zahl stehen bleiben.

**Manganoxy-  
dul,**

Liebig und Wöhler \*) geben zur Bereitung eines Manganoxyduls, welches sich an der Luft unverändert erhält, folgende Methode an: Man vermischt geschmolzenes Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron, und schmilzt das Gemenge in Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak beabsichtigt man, die Antheile von Oxydul, die sich anfangs oxydirt haben könnten, wieder zu reduciren. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser bleibt ein grüngraues Manganoxydul zurück, welches sich nicht an der Luft oxydirt, wie es mit dem durch Wasserstoffgas reducirten der Fall ist.

**Eisen.**

Meyer \*\*) hat durch Versuche gezeigt, daß Eisen, wenn es in leitender Verbindung mit Zink erhalten wird, sowohl in feuchter Luft als im Wasser von Rost befreit bleibt, so lange die Oberfläche des Zinks rein erhalten wird, und diese ungefähr  $\frac{1}{10}$  von der des Eisens beträgt. Es scheint dies von großer Anwendbarkeit für Gewehre und theurere Eisen-Geräthschaften werden zu können, indem man das Zink in Gestalt von Zierrathen leicht darauf anbringen könnte. Zinn dagegen trägt dazu bei, die Neigung des Eisens zum Rosten zu vermehren. Als sichere Mittel gegen das Rosten der Oberfläche von Eisen, empfiehlt Meyer das Einpacken in gut ausgeglühtes Kohlenpulver, oder das Bestreichen mit Leinölfirnis, mit oder ohne aufgelösten Copal. Alles Andere schützt nur für kürzere oder längere Zeit.

**Eisenoxyd-  
Oxydul.**

Durch Glühen von kohlensaurem Natron mit Eisenchlorür, welches durch Erhitzen von Eisen in einen Strom von Salzsäuregas, in Gestalt weißer,

\*) Poggend. Annalen, XXI. 564.

\*\*) Pharmac. Centralblatt, II. 816, 860.

talkartiger Krystallschuppen dargestellt worden war, erhielten Liebig und Wöhler \*), beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, durch dessen Untersuchung sich auswies, daß es Eisenoxyd-Oxydul ( $\text{Fe} + \text{Fe}$ ) war. Es löste sich in Salzsäure, wurde daraus durch Alkali, selbst durch Ammoniak, wieder schwarz gefällt, und oxydirte sich nicht zu Eisenoxydhydrat, als es ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen bildete es eine schwarzbraune Masse mit glasigem Bruch, welche beim Erhitzen Wasser verlor und wieder schwarz wurde. Es war also Eisenoxyd-Oxydulhydrat. Es wäre von großem Interesse gewesen, zu erfahren, in welcher Proportion das Wasser darin enthalten ist. Dieses Oxyd ist sehr stark magnetisch; selbst das durch Ammoniak gefällte, noch in der Flüssigkeit schwebende Hydrat ist so magnetisch, daß es sich um einen in dieselbe gesenkten Magnetstab ansammelt und ihn dick bekleidet. Das weiße Eisenoxydulhydrat dagegen besitzt nicht die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden. — Natürliches Eisenoxydoxydul (Magnet-eisenkrystall) in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt, verhielt sich wie das obige, künstlich dargestellte.

Liebig und Wöhler sagen, daß das schwarze Oxyd, in welches das weiße Eisenoxydulhydrat durch Kochen verwandelt wird, das obige Oxyd-Oxydul sei. Dies mag in dem Falle richtig sein, wenn das Kochen bei Zutritt der Luft geschieht; allein ich habe schon vor längerer Zeit an einem anderen Orte \*\*) gezeigt, daß das weiße Oxydulhy-

\*) Poggend. Annal. XXI. 582.

\*\*) Schweigger's Journal, XXII. 334.



drat beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird, selbst wenn aller Luftzutritt abgehalten ist, und ohne daß sich eine Spur von Wasserstoffgas entwickelt.

Krystallisir-  
tes Eisen-  
oxyd.

Haldat \*) gibt an, daß wenn man Wasserdämpfe einige längere Zeit über glühendes Eisen, namentlich schmale Blechstreifen oder ausgeplattete dickere Drathenden, streichen läßt, man darauf Krystalle von gebildetem Oxyd von 2 bis 3 Millimeter Länge erhalten kann. Wie Haldat findet, haben diese Krystalle ganz dieselbe Form, wie der krystallisirte Eisenglanz von Elba, — eine Beobachtung, die wohl zu voreilig sein möchte, da der letztere Eisenoxyd, und das durch Wasserdämpfe gebildete Oxyd Eisenoxyd-Oxydul ist.

Zinkoxyd.

Ferner fand Haldat, daß wenn man in einer passenden Vorrichtung und bei mäßiger Hitze über geschmolzenes Zink Wasserdämpfe leitet, man ebenfalls krystallisirtes Zinkoxyd erhalte. Ein Theil bildet eine unbestimmt abgerundete Masse, ein anderer aber Blätter, die mit rhomboëdrischen, honiggelben, fast durchsichtigen Krystallen bedeckt sind.

Nickel, kein  
edles Metall.

Bekanntlich hat Richter angegeben, daß das Nickeloxyd, ohne Zusatz von brennbaren Substanzen, im Porzellanofenfeuer reducirt werden kann. L. Gmelin erklärte diese Reduction als eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases, welches bei der hohen Temperatur die Tiegel durchdringe. Die Richtigkeit dieser letzteren Erklärung ist von Liebig und Wöhler bewiesen worden \*\*). Es wurden gleiche Mengen Nickeloxyd, von derselben Bereitung und Reinheit, in zwei Tiegeln an derselben

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVL 71.

\*\*) Poggend. Annal. XXI. 584.

Stelle im Porzellanofen dem heftigsten Feuer desselben ausgesetzt. Der eine Tiegel war nur lose bedeckt; der zweite dagegen war inwendig und auswendig mit einem in starker Hitze verglasenden Ueberzug bestrichen, und nicht allein mit einem ebenfalls so luftdicht gemachten kleineren Tiegel bedeckt und wohl verklebt, sondern auch noch in einen gröfseren, ebenfalls bedeckten und verklebten Tiegel gesetzt, und der Zwischenraum zwischen beiden mit feinem Sand ausgefüllt. Als diese Tiegel nach beendigtem Brand aus dem Ofen kamen, fand sich in dem nicht verklebten ein weifser, geschmeidiger Nickelregulus von fast 5 Grammen Gewicht. Im verschlossenen Tiegel dagegen war nur geschmolzenes Oxyd enthalten, worin nur einige wenige, wie kleine Stecknadelknöpfe grofse Metallkugeln safsen, deren Reduction hier nur beweist, dafs es nicht möglich sei, einen Thontiegel bei einem so starken und so lange anhaltenden Feuer für Gase vollkommen undurchdringlich zu machen.

Simon \*) hat ein schwarzes Wismuthoxyd beschrieben, welches auf folgende Weise erhalten werden soll: eine an beiden Enden offene weite Glasröhre wird unten mit nasser Ochsenblase zugebunden, zu  $\frac{2}{3}$  mit einer Auflösung von Wismuth in Salpetersäure angefüllt und in ein Glasgefäfs gestellt, welches eine Salmiak-Auflösung enthält. Ein Bogen aus einem Zink- und einem Kupferblechstreifen, die beide in der Mitte zusammengelöthet oder blofs mit einander in Berührung gehalten sind, wird nun in den Apparat eingesenkt, in der Art, dafs das Kupfer in die Wismuthlösung, und das Zink in die Salmiaklösung zu stehen kommt. Nach 24 Stun-

Wismuth-  
oxyd,  
schwarzes.

\*) Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 22. 1. 20.

den findet man das Kupfer mit einer schwer abfallenden Masse bedeckt, die sich in Schlämmen mit Wasser in Metallfitter und kohlschwarzes Pulver scheiden läßt. Dieses ist das angebliche Oxyd. Von verdünnter Salzsäure wird es ohne Gasentwicklung aufgelöst, dem es in gewöhnliches Oxyd und in Metall, welches als ein graues Pulver ungelöst bleibt, übergeht. Wären diese Beobachtungen ganz richtig, so wäre dieses Pulver die niedrigere Oxydationsstufe des Wismuths, die sich auf trocknen Wege so leicht bildet, wenn man Wismuth in der Reductionsfeuer mit phosphorsaurem Ammonium-Natron behandelt. Allein diese Angaben bedürfen zur Bestätigung erneuerter Versuche.

Zinn, dessen  
Löslichkeit in  
Salzauflösun-  
gen.

Lindes \*) hat untersucht, welche Salze beim Kochen zinnerne Kessel angreifen. In diesen Versuchen wird Zinn reichlich aufgelöst, mit Fällung von Zinnoxid, von Alaun, Salmiak und schwefelsaurem Kali; ohne aufgelöst zu werden, aber mit Absetzung von Oxyd, wird Zinn oxydirt durch Chlorbarium, Chlorcalcium, neutralem und zweifach kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Talkerde, Kochsalz, weinsäurem Ammoniak-Kali und Borax-Weinstein. In manchen Fällen findet wohl Auflösung als Absetzung von Zinnoxid statt in zweifach weinsäurem Kali, in weinsäurem Natron und in salpetersaurem Natron, welches Chlor (ist wohl etwas Kochsalz gemeint?) enthält. Dagegen wird das Zinn nicht angegriffen vom essigsäurem Kali, Salpeter, weinsäurem Kali, essigsäurem und phosphorsaurem Natron. Salze,

---

\*) Pharmac. Centralblatt, II. 727.

che aus solchen zinnhaltigen Lösungen anschliessen, werden jedoch zinnfrei.

Buff \*) hat das streitige Verhalten von Phosphorwasserstoffgas zu Kupfersalzen von Neuem geprüft. H. Rose hatte gefunden, dass nur Kupfer gefällt werde; Buff dagegen hatte früher Phosphorkupfer erhalten. Bei seinen erneuerten Versuchen fand er nun unter dem gefällten schwarzen Pulver von Phosphorkupfer deutliche Flitter von metallischem Kupfer. Bei weiteren Versuchen hierüber ergab es sich, dass die in der Flüssigkeit enthaltene atmosphärische Luft Phosphor oxydirt, so dass Kupfer in kleinen krystallinischen Flittern abgeschieden wird. Wird die Kupferlösung zuvor gekocht, so erhält man kein metallisches Kupfer, und durch Waschen mit kochendem Wasser kann seine Bildung grossentheils verhindert werden. Von concentrirter Salzsäure wird das Phosphorkupfer, unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, und von concentrirter Schwefelsäure mit Entwicklung von schwefliger Säure aufgelöst. Die verdünnten Säuren wirken nicht darauf.

Phosphor-  
kupfer, auf  
nassem Wege.

Eine neue Methode, Kupferoxydul darzustellen, ist von Liebig und Wöhler \*\*) angegeben worden. Man erhitzt Kupferchlorid in einer Retorte, bis sich kein Chlorgas mehr entwickelt; das geschmolzene Chlorür wird alsdann gepulvert und mit überschüssigem kohlensauren Natron (z. B. 10 Th. Chlorür und 6 Th. wasserfreies kohlensaures Natron) vermischt und in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das Salz in Wasser auf, wobei das Oxydul

Kupferoxy-  
dul.

\*) Poggend. Annal. XXII. 253.

\*\*) A. a. O. XXI. 581.

als ein schön rothes Pulver zurückbleibt, welches man auswäscht und trocknet. Setzt man dem obigen Gemenge Salmiak zu, so erhält man metallisches Kupfer, welches beim Auflösen des Salzes in Gestalt einer sehr lockeren, schwammigen Masse zurückbleibt.

Eine wohlfeilere Bereitungsweise des Kupferoxyduls ist mir von Almroth mündlich mitgetheilt worden. Man sammelt Glühspahn von Kupferscheiben, oder bereitet solchen absichtlich im Muffelofen, und behandelt ihn in der Wärme mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst, und das Oxydul, welches die größte Menge ausmacht, zurückläßt. Dünne Flitter davon sind durchsichtig.

Silberamal-  
gam.

Hünefeld \*) hat ein krystallisirtes Amalgam beschrieben, welches sich bei Gelegenheit der Darstellung eines Dianenbaums gebildet hatte, nachdem dieser nämlich heruntergefallen war und sich im Quecksilber aufgelöst hatte. Es bestand aus 4seitigen Prismen, die unter rechten Winkeln mit einander verbunden waren. Nach einer Analyse von Dolle bestehen diese Krystalle aus 68,33 Th. Silber, und 31,67 Quecksilber,  $= \text{Ag}^2 \text{Hg}$ . Herr Hünefeld hatte die Güte, mir einige dieser Krystalle zu schicken. 0,536 Grm. hinterließen, nach dem Abrauchen des Quecksilbers und Glühen des Silbers, 0,142 Grm. Silber. Dieses Verhältniß stimmt mit  $3 \text{Hg} + \text{Ag}$  überein; allein da diese Krystalle, ungeachtet mittelst des Microscops kein Quecksilber darauf sichtbar war, eine gewisse Weichheit besaßen und sich zusammendrücken ließen, so enthielten sie bestimmt einen Ueberschuß von anhängen-

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 125.

gendem Quecksilber, und können demnach als die gewöhnliche krystallisirte Verbindung dieser Metalle von  $\text{Hg}^2 \text{Ag}$  betrachtet werden. Die analytische Angabe nach Dolle's Versuch gründet sich dann entweder auf einen Schreibfehler, indem das Zeichen des einen Metalls an die Stelle des anderen gesetzt wurde, oder darauf, daß das Silber nicht hinlänglich ausgeglüht worden ist.

Nach Döbereiner's \*) Angabe, ist auf nassem Wege Zinnober leicht zu bereiten, wenn man <sup>Zinnober auf nassem Wege.</sup> Quecksilber mit einer lauwarmen Auflösung von Hepar ( $\text{KS}^5$ ) in Wasser vermischt und mittelst eines Pistills beständig zusammenreibt. Bei 1 Pfund Quecksilber braucht das Reiben nicht über 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang fortgesetzt zu werden. Das entstandene, noch nicht schöne Schwefelquecksilber wird von der Heparlösung geschieden, und dann bei  $+40^\circ$  bis  $50^\circ$  mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali so lange gerieben, bis es eine brennend rothe Farbe angenommen hat. Die abgegossene Heparlösung enthält Quecksilber aufgelöst, welches sich durch neue Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefel als Schwefelquecksilber abscheidet (vergl. Jahresber. 1831, p. 115), worauf die Flüssigkeit von Neuem zur Zinnober-Bereitung anwendbar ist.

Böttger \*\*) hat gezeigt, daß derjenige Umstand, welcher vor anderen dem Platinschwamm das Zündungsvermögen bei den bekannten Döbereiner'schen Wasserstoffgaslampen benimmt, in einem Ammoniakgehalt der Luft besteht, weshalb auch in Laboratorien und in Zimmern, worin sich mehrere Menschen aufhalten, der Platinschwamm schneller

Platin-  
schwamm.

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 380.

\*\*) A. a. O. III. 370.

als sonst sein Zündungsvermögen für das Wasserstoffgas verliert. Döbereiner schlägt vor, denselben mit feinem Pulver von Iridium zu bepudern, welches das Zündungsvermögen besser behält.

**Iridium-  
schwamm.**

Auch ist Döbereiner \*) überhaupt der Meinung, daß zur Anzündung des Wasserstoffgases der Iridiumschwamm mit größerer Sicherheit angewendet werde, als der Platinschwamm, und er fand, daß eine Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd in Alkohol, die zur Zersetzung in den Sonnenschein gestellt wurde, ein Iridiumpulver absetzte, welches mit weit größerer Kraft als das entsprechende Platinpulver in Berührung mit Alkohol glühend wurde, oder denselben, beim Uebergießen, in Essig verwandelte. Dagegen war das im Kochen aus der Iridiumlösung gefällte Pulver weit schwächer.

**Goldpurpur.**

Ein Ungenannter \*\*) hat zu zeigen gesucht, daß der Goldpurpur nicht ein Gemenge von fein zertheiltem metallischen Gold und einer ungefärbten Substanz sei (vergl. Jahresb. 1832, p. 117.). Er vermischte Auflösungen von Antimon und Wismuth zuerst mit einem Eisenoxydulsalz, und setzte darauf das Gemische zu einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid. Dadurch erfolgte die Reduction des Goldes und Fällung desselben mit Antimon- oder Wismuthoxyd, aber es entstand kein Purpur. Ebenso wenig entstand derselbe, als statt dieser Oxyde Thonerdehydrat genommen wurde. Es war zu erkennen, daß der Niederschlag reducirtes Gold enthielt, aber eine Purpurfarbe nahm er nicht an. Als aber grobes Pulver von Marmor mit einer Lösung von Goldchlorid befeuchtet und dem Tageslicht aus-

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 465.

\*\*) Journ. de Pharm. XVII. 221.

setzt wurde, so blieb es gelb; im Sonnenschein  
 regen wurde es purpurfarben, und im Glühen be-  
 hielt es die Farbe eines Gemenges von metallischem  
 Gold mit Kalkpulver. Aus allen diesen Umständen  
 zog er den Schluss, dass die Purpurfarbe einen  
 bestimmten chemischer Verbindung bezeichne; und nimmt  
 an, dass diese Verbindung oxydirtes  
 Kali enthalte.

Die Verbindungen, welche durch Glühen sal-  
 petriger Salze entstehen, waren bisher noch we-  
 nig untersucht und unrichtig gekannt. Deimann,  
 zeigte, dass der Salpeter beim Glühen Sauer-  
 stoffgas giebt, und dass man aus dem rückständigen  
 durch Auflösen und Krystallisiren, krystallisir-  
 tes salpetrigsaures Kali und eine nicht weiter kry-  
 stallisirebare Mutterlauge von alkalischem Geschmack,  
 die mit Schwefelsäure Stickoxydgas entwickelt, er-  
 schloss hieraus, dass diese Mutterlauge eine Ver-  
 bindung von Stickoxyd mit Kali enthalte. Wie es  
 hiermit verhalte, ist im Augenblick noch nicht  
 bekannt; so viel aber ist gewiss, dass der aus  
 der Entwicklung von Stickoxydgas hergenommene  
 Reiz nicht zuverlässig ist, indem freie salpetrige  
 Säure vom Wasser in Stickoxydgas und Salpeter-  
 säure zerlegt wird. Im Jahresbericht 1830, p. 152.,  
 theilte ich einige von Hefs angestellte Versuche,  
 Stickoxydsalze hervorzubringen, an, wobei ich je-  
 doch auf die große Wahrscheinlichkeit hinwies, dass  
 diese Verbindungen nichts anderes als salpetrig-  
 saure Salze seien. Nachher hat Fischer \*) auf  
 diese Klasse von Verbindungen aufmerksam gemacht,  
 und er zeigte, dass vor anderen Basen das Silber-  
 damit ein in kaltem Wasser schwerlösliches

*Salze.*  
 Salpetrig-  
 saure Salze.



**Salz bilde, welches leicht rein und krystallisirt zu erhalten sei, so wie, daß die alkalischen Salze mit den Metalloxydsalzen begierig Doppelsalze bilden.** Diese Angaben haben eine Untersuchung von Mitscherlich veranlaßt, aus deren, in seinem Lehrbuch der Chemie, p. 342., summarisch angegebenen Resultat Folgendes hergeleitet werden kann: Wird salpetersaures Kali geglüht, so geht Sauerstoffgas weg, und das Salz verwandelt sich in salpetrigsaures Kali. Wird die Hitze noch länger fortgesetzt, so geht zuletzt ein Theil der salpetrigen Säure weg und es bleibt freies Alkali zurück. Darum läßt sich nicht aus dem Gewichtsverlust die Zusammensetzung des Rückstandes ableiten; denn zu Ende der Operation ist in dem Entweichenden auch Stickgas enthalten. Man hat also keine Ursache, die Bildung eines Stickoxyd - Kali's auf diesem Wege zu vermuthen. Das salpetrigsaure Salz wird am besten erhalten, wenn man in einem heftigen Tiegel das leichter zersetzbare salpetersaure Natron schmilzt, bis eine herausgenommene, in Wasser aufgelöste Probe, mit salpetersaurem Silberoxyd nicht einen rein weißen, sondern einen bräunlichen Niederschlag gibt, worauf man das Salz aus dem Feuer nimmt. Der weiße Niederschlag, den Fischer für Stickoxyd-Silberoxyd hielt, ist salpetrigsaures Silberoxyd, nach einer von Mitscherlich vorgenommenen, sehr genauen Analyse. Der braune Niederschlag enthält freies Silberoxyd, dadurch entstanden, daß nun eine Portion salpetrigsaures Salz zersetzt und in freies Alkali verwandelt ist, zum Beweise der beendigten Zersetzung der Salpetersäure. Man löst das Salz, welches noch salpetersaures Natron enthält, in Wasser auf, und fällt es mit salpetersaurem Silberoxyd. Hierdurch fällt salpetrigsaures Silberoxyd, gemengt

mit etwas Silberoxyd, nieder, welches man abfiltrirt. Dieses Salz bedarf 120 Th. Wassers zur Auflösung; durch Auflösen in kochendem Wasser trennt man es vom Silberoxyd; beim Erkalten der Auflösung krystallisirt es. Dieses Salz ist farblos. Wird es mit aufgelösten Chlormetallen zusammengerieben, so erhält man Chlorsilber und salpetrigsaure Salze. Die salpetrigsauren Salze von Natron, Baryterde und Strontianerde können leicht krystallisirt erhalten werden, und verändern sich nicht in der Luft. Die Salze von Kali, Kalkerde und Manganoxydul sind zerfließlich. Das Kalisalz gibt mit den meisten salpetrigsauren Metallsalzen Doppelsalze.

Bei den salpetrigsauren Salzen kann noch bemerkt werden, daß sie wahrscheinlich zwei isomere Modificationen haben, von denen die eine dunkelgelb ist; so fand ich wenigstens mehrere der Salze, die nach der von mir, schon vor vielen Jahren angegebenen Methode erhalten werden, nämlich durch Kochen von metallischem Blei mit salpetersaurem Bleioxyd, und Sättigung des basischen salpetrigsauren Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird dabei dunkelgelb und gibt gelbe Krystalle von salpetrigsaurem Bleioxyd.

Serullas \*) hat die überchlorsauren (oxy- Ueberchlorsaure Salze.) Salze untersucht. Diese Salze haben die Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu detoniren, und ein mit ihrer Auflösung getränktes und wieder getrocknetes Papier verbrennt beim Erhitzen mit Explosion. Besonders heftig ist dies beim Silber- salz, welches dazu einer Temperatur von nur  $+195^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  bedarf. Die meisten sind zerfließlich. Unter den untersuchten erhalten sich nur die Salze

\*) Annal. de Ch. et de Ph. XLVI. 302.

von Kali, Ammoniak, Eisenoxydul, Bleioxyd und Quecksilberoxydul in trockner Form. Die zerfließlichen sind in Alkohol, selbst in ganz concentrirtem löslich. Aus dieser Lösung können sie beim Verdunsten an einer warmen Stelle krystallisirt erhalten werden; die Krystalle ziehen aber in der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Die überchlorsauren Salze können dadurch mit Leichtigkeit von den chlorsauren unterschieden werden, daß die letzteren sich mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelb färben, was mit ersteren nicht der Fall ist.

Man erhält die überchlorsauren Salze auf dreierlei Weise; entweder löst man die Basis in Ueberchlorsäure auf, oder man fällt ein Chlortür mit einer Lösung von überchlorsaurem Silberoxyd, oder ein schwefelsaures Salz mit einer Lösung von überchlorsaurer Baryterde.

Das *Kalisalz* ist im kalten Wasser schwerlöslich, und braucht bei  $+15^{\circ}$  65 Th. davon. Der Grad seiner Löslichkeit in kochendem Wasser ist nicht untersucht; in starkem Alkohol ist es unlöslich. Die Ueberchlorsäure fällt überchlorsaures Kali aus allen Kalisalzen, aus schwefelsaurem, saurem weinsauren Kali (selbst aus dessen gesättigter Lösung in kaltem Wasser), aus Alaun etc. Dagegen zersetzt nicht die Weinsäure das überchlorsaure Kali. Dieses Salz wird erhalten durch Schmelzen von chlorsaurem Kali bis zu einem gewissen Grade, wie schon bei der Bereitung der Ueberchlorsäure, p. 88., erwähnt wurde. Das *Natronsalz* ist zerfließlich und selbst in wasserfreiem Alkohol löslich. Beim Verdunsten der Alkohol-Lösung bleibt es in durchsichtigen Blättern zurück. Das *Lithionsalz* ist ebenfalls zerfließlich und in Alkohol löslich. Enthielt das Lithion Kali, so bleibt das Kalisalz im Alkohol

ungelöst. Die Alkohol-Lösung krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln. Das *Ammoniahsalz* krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Diese Krystalle sind völlig neutral, wiewohl die Lösung beim Abdampfen die Eigenschaft erhält, sauer zu reagiren. Es ist in 5 Th. Wassers löslich, und auch etwas löslich in Alkohol. Aus einer Lösung dieses Salzes, zu welcher man concentrirte Ueberchlorsäure mischt, wird sogleich ein Theil der neutralen Verbindung gefällt, die in der sauren Flüssigkeit weniger leicht löslich ist. *Baryt-*, *Strontian-*, *Kalk-*, *Talk-* und *Thonerde-Salz* sind zerfließlich; die vier ersteren krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme in langen Prismen. Das *Eisenoxydulsalz* krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die sich nach längerer Einwirkung der Luft gelb beschlagen. Ihre Lösung oxydirt sich in der Luft, und sätzt ein gelbes basisches Oxydsalz ab. *Manganoxydul-*, *Zink-* und *Kadmiumsals* krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme, und sind in der Luft zerfließlich. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in großen, blauen und regelmässigen Krystallen, die in der Luft zerfließen. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt in einer Masse prismatischer Nadeln; es zerfließt nicht, ist in einer gleichen Menge Wassers löslich, und hat einen schwach süßen, dabei aber besonders scharf zusammenziehenden Geschmack. Das *Quecksilberoxydulsalz* krystallisirt in Nadeln, die sich in einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt vereinigen; es zerfließt nicht. Das *Quecksilberoxydsalz* kann beim Verdunsten in der Wärme in farblosen, rechtwinkligen Prismen krystallisirt erhalten werden. Es zerfließt in der Luft; von Alkohol wird es partiell zersetzt, indem sich eine weiße,

flockige Substanz abscheidet, die, gesammelt, einen Stich in's Rothe zeigt, und die, nach Serullas, Quecksilberoxyd, wahrscheinlich jedoch eine Säure enthaltend, sein soll. Die Lösung enthält ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das *Silberoxydsalz* krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem weissen, in der Luft schnell zerfließenden, und in wasserfreiem Alkohol löslichen Salz ein. Die wässrige Lösung wird im Sonnenlicht braun. Das trockne Salz kann ohne Zersetzung geschmolzen werden; aber bei einer gewissen Temperatur unter der Glühhitze wird es auf einmal in Chlorsilber verwandelt.

**Bromsaure  
Salze.**

Löwig \*) hat einige bromsaure Salze beschrieben. *Bromsaures Kali* erhält man in grossen Krystallen angeschossen, wenn man seine wässrige Lösung freiwillig verdunsten läßt. Es bildet 4- und 6seitige Tafeln, auch Würfel mit abgestumpften Kanten. *Bromsaures Natron* kann mit und ohne Krystallwasser krystallisirt erhalten werden. Das erstere entsteht beim Krystallisiren unter  $+4^{\circ}$ . Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne jedoch zu zerfallen. Ohne Wasser krystallisirt das Salz über  $+4^{\circ}$ , in Krystallen, die mit dem bromsauren Kali isomorph sind. Dieses Salz ist im Wasser sehr leicht löslich. Bromsaure *Strontianerde* krystallisirt in 4seitigen, langen Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne zu zerfallen. In Wasser leicht löslich.

**Knallsaure  
Salze.**

Wie ich schon, p. 93., bei der Knallsäure erwähnte, hat Edmund Davy die knallsauren Salze untersucht. Ich werde hier das Wesentlichste seiner Resultate anführen. Die knallsauren Salze ha-

---

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 6.

ben einen süßen oder süßlichen, mehr oder weniger zusammenziehenden Geschmack. Der grössere Theil ist in Wasser löslich, wiewohl einige, einmal krystallisirt, in kaltem Wasser schwerlöslich oder fast unlöslich sind. Ihre Auflösungen werden von salpetersaurem Silber gefällt. In trockner Form explodiren sie zwischen  $+175^{\circ}$  und  $230^{\circ}$ . Die Auflösungen mehrerer knallsaurer Salze werden durch Einfluss der Luft und beim Abdampfen gelb, so z. B. die von Zinkoxyd, Baryterde und Strontianerde. Diese Farbenveränderung scheint mit einer Veränderung der Zusammensetzung der Salze zusammenzuhängen. Einige von ihnen explodiren, wenn sie mit Chlorgas in Berührung kommen, so z. B. das Silber-, Blei- und Quecksilbersalz.

Davy stellt die knallsauren Salze auf folgende Art dar: 50 Gran Knallquecksilber werden mit 3 Unzen Wasser und 100 Gran Zinkfeilspähnen in einer verkorkten und damit fast angefüllten Flasche vermischt; das Gemenge, welches sich erwärmt, muss in den ersten 15 Minuten von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Nach beendigter Einwirkung erhält man eine farblose Auflösung von knallsaurem Zinkoxyd, ohne Spur von Quecksilbergehalt, und ein Zinkamalgam. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur Ausfällung des Zinkoxyds, mit fein geriebenem krystallisirten Baryterdehydrat gemengt, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses desselben, weil vom Barytwasser Zinkoxyd aufgelöst wird, in welchem Falle diese Auflösung durch Zusatz von noch mehr knallsaurem Zinkoxyd zersetzt werden müsste. Indem man das so erhaltene aufgelöste Barytsalz genau mit einem schwefelsauren Salz zersetzt, erhält man schwefelsaure Baryterde, und die Basis des schwefelsauren Salzes mit Knallsäure ver-

bunden, welches Salz man dann durch Abdampfung trocken erhält.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen, farblosen, geraden rhombischen Prismen, die bei gelindem Erhitzen gelb werden. Es schmeckt süß und zusammenziehend, färbt Curcumäpapier braun, zerfließt in der Luft, ist in Alkohol unlöslich, und scheint beim Aufbewahren nicht bedeutend verändert zu werden. Es explodirt mit starkem Knall und einer blassen, röthlichen Flamme, sowohl durch Erbitzen, als durch Reiben, Stofs oder Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz. Es krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, und verwittert in der Luft. Es scheint auch in Alkohol löslich zu sein; es explodirt wie das Kalisalz. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme aus einer syrupdicken Auflösung, welche dabei gelb wird und geseht. Es wird in der Luft feucht, zersetzt sich aber nicht bei längerer Aufbewahrung, reagirt alkalisch, und explodirt wie das vorbergehende, aber mit einer gelben Flamme. Das *Barytsalz* krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in Nadeln oder in 4seitigen, platten, durchsichtigen und glänzenden Prismen, welche in der Luft allmählig gelb werden. Es reagirt alkalisch, löst sich in Alkohol, und explodirt unter diesen Umständen wie das Kalisalz. Das *Strontianerdesalz* wurde durch Zersetzung des Zinksalzes mit Strontianerdehydrat erhalten. Es krystallisirt in ganz kleinen, durchsichtigen Nadeln, welche, selbst nach völliger Abdampfung, ihre Durchsichtigkeit behalten. Es verhält sich im Uebrigen wie das Barytsalz. Das *Kalksalz* wurde aus dem Zinksalz mit Kalkwasser erhalten; krystallisirt in so kleinen Krystallen, daß sich ihre

Form nicht bestimmen liefs; in der Luft wird es feucht, und in der Wärme gelb. In Wasser schwerlöslich; die Lösung reagirt alkalisch, und die Krystalle explodiren wie die vorhergehenden Salze. Das *Talkerdesalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, 4seitigen Prismen. Es ist undurchsichtig, reagirt nicht alkalisch, ist in Wasser leicht löslich, eben so löslich in Alkohol. Es explodirt durch Erhitzen, Stofs, Reiben, aber nicht mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Thonerdesalz* wird beim Abdampfen gelb, und hinterläfst eine gelbe, unvollkommen krystallisirte Masse, die weder sauer noch alkalisch reagirt, und sowohl durch Stofs als Erwärmen schwach explodirt. In Wasser leicht löslich. Das *Manganoxydulsalz* läfst sich zur Syrupsdicke abdampfen, ohne Zeichen von Krystallisation, und trocknet zuletzt zu einer zähen, sowohl durch Stofs als durch Erhitzen leicht explodirenden Masse ein. Das *Zinksalz* wird in zweierlei Zuständen erhalten, nämlich als farbloses und als gelbes Salz. Das *weiße* Salz erhält man, wenn man die durch Zersetzung von Knallquecksilber mit Zink entstandene farblose Auflösung freiwillig verdunsten läfst. Sie wird zwar dabei etwas gelb und setzt ein gelbes Pulver ab, aber neben diesem bilden sich dünne, farblose, rhomboidale Tafeln, von denen sich mit Wasser das gelbe Pulver abspühlen läfst. Diese Tafeln sind geschmacklos und in Wasser unlöslich. Sie explodiren mit der äufsersten Heftigkeit schon bei  $+195^{\circ}$ , eben so durch Stofs und Reiben. Auch concentrirte Schwefelsäure veranlaßt die Explosion, wenn eine Masse vom Salz damit berührt wird, nicht aber wenn man das Pulver in die Säure streut. Dieses Salz wird von kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung riecht beim Erwärmen wie ge-



kochter Hummer. Das *gelbe* Salz erhält man beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme. Dabei wird das Ganze gelb, und, wie es scheint, unter gleichzeitiger schwacher Gasentwicklung. Die Flüssigkeit hinterläßt eine tief gelbe Masse, in Gestalt einer spröden Kruste, worin auch kleine gelbe Krystalle. In kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem und in Alkohol fast unlöslich; aber leicht löslich in kaustischem Ammoniak. Es explodirt eben so leicht wie das *weiße* Salz, aber mit geringerer Heftigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Explosion zersetzt. Es ist bemerkenswerth, daß im Entstehungszustand sich das Zinksalz in Wasser auflöst, und daß es nachher, wenn es sich daraus abgesetzt hat, darin unlöslich wird. Das *Kadmiumoxydsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, weißen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich, und in der Luft nach einigen Tagen gelb werden. Es ist in einigem Grade in Wasser löslich. Explodirt wie das Zinksalz. *Knallsaures Eisen* wird sehr leicht zersetzt, so daß die Versuche, dasselbe durch doppelte Zersetzung hervorzubringen, mißglücken. Durch Vermischung eines Eisenoxydulsalzes mit einem knallsauren Salz, entsteht ein brauner Niederschlag, und nach einem hinreichenden Zusatz des Oxydulsalzes, findet man weder in dem Niederschlag noch in der Flüssigkeit unzersetzte Knallsäure. Was hierbei vorgeht, hat Davy nicht auszumitteln gesucht. — Als er Knallquecksilber mit Eisenfeilspähnen und Wasser behandelte, wurde nach wenigen Stunden eine gelbe Flüssigkeit und ausgefälltes metallisches Quecksilber erhalten. Diese gelbe Flüssigkeit enthielt knallsaures Eisen; denn sowohl mit Blei- als mit Silbersalzen gab sie explodirende Niederschläge, und

kaustisches Kali gab einen dunkelgrünen, bald braun werdenden Niederschlag. Wurde diese Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wurde sie weinroth, darauf schwarz und blau, und erfüllte sich mit einem gleichgefärbten Niederschlag. Nach dem Eintrocknen blieb eine braune Masse, die alle explodirende Eigenschaft verloren hatte. Auch ohne Hülfe von Wärme findet diese Zersetzung allmählig statt, mit und ohne Zutritt der Luft; es bildet sich ein brauner Niederschlag und alle Knallsäure ist zerstört. In der frisch-bereiteten Auflösung von knallsaurem Eisen bringt ein Zusatz einer freien Säure, auch einer Wasserstoffsäure, eine tiefrothe Farbe hervor, die nach einigen Stunden verschwindet. Die Flüssigkeit hat den Geruch nach Knallsäure und nach Blausäure. Das *Nickelsalz* entsteht schwer durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit metallischem Nickel und Wasser; besser durch doppelte Zersetzung. Nach dem Verdunsten wird es in Gestalt einer gelben oder gelbgrünen, krystallinischen Kruste erhalten. Es explodirt leicht. In Wasser schwerlöslich. Beim Verdunsten in einem Platinlöffel hinterläßt die Auflösung eine Masse, die bei der Explosion eine dunkle Substanz im Löffel absetzt, die von concentrirtem Ammoniak leicht und mit gelber Farbe aufgelöst wird. Das knallsaure Nickel selbst wird von Ammoniak gelöst, und hinterläßt beim Verdunsten ein gelbgrünes, ammoniakhaltiges Salz. Das *Kobaltsalz* krystallisirt in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem etwas mehr löslich. Auch in concentrirtem kaustischen Ammoniak löslich. Explodirt wie die übrigen. Das *Bleisalz* wird niedergeschlagen beim Vermischen eines löslichen knallsauren Salzes, z. B. des Zink- oder Barytsalzes, mit salpetersaurem Blei-

oxyd. Es ist ein feines, weißes Pulver, welches, wenn es sich aus einem erkaltenden warmen Gemenge der Salze absetzt, krystallinisch ist. Es explodirt wie das Silbersalz. Vom *Kupfersalz* werden drei Modificationen erhalten, ein braunes, ein grünes und ein weißes. Das braune und das grüne werden zugleich erhalten. Man vermischt Kupferfeilspähne und fein vertheiltes Knallquecksilber mit Wasser in einer Flasche, und schüttelt die Masse von Zeit zu Zeit. Dadurch entsteht in der Lösung grünes Kupfersalz, und braunes setzt sich auf dem Boden ab, unter einer Schicht einer grauen, flockigen Substanz, die Davy für reducirtes Quecksilber hält. Die grüne Flüssigkeit mit den grauen Flocken läßt sich leicht von dem braunen, schweren Pulver abgießen, welches man mit Wasser von den grauen Flocken vollständig trennt und auf ein Filtrum bringt. Das *braune* Salz ist mit überschüssigem Kupfer gemengt, und muß mit der größten Vorsicht behandelt werden, da es eben so explosiv wie Knallsilber ist. Mit concentrirter Schwefelsäure explodirt es jedoch nicht. Es scheint ein Oxydulsalz zu sein; denn es wurde auch erhalten, als auf einer Glascheibe fein vertheiltes Kupfer mit Wasser angerührt, und diese über ein Weinglas gelegt wurde, das ein Gemenge von Schwefelsäure mit einem knallsauren Salz enthielt. Nach 48 Stunden war das Kupfer in eine braune Masse verwandelt, die heftig und mit großer Flamme explodirte. Das *grüne* Salz wird erhalten, beim Verdunsten der filtrirten Auflösung bei gelinder Wärme, in Form doppelt 6seitiger Pyramiden oder platter Pyramidal-Dodecaëder von hellgrüner Farbe. Es explodirt mit einer weißen, großen Flamme, und mit stärkerem Knall als das Quecksilbersalz. Das sogenannte *weiße*

Salz wurde erhalten, als in einem Glaskolben zerriebenes Blattkupfer (wie Blattgold), Knallquecksilber und Wasser mit einander gemengt, und das Ganze einen Monat lang stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Auf dem Boden der Flüssigkeit fanden sich dann, aufer dem braunen Salz, kleine, glänzende, weißse Krystalle, die sich unter dem Microscop als Pyramidal-Dodecaëder oder rechtwinklige 4seitige Prismen mit einem schwachen Stich ins Blaue zeigten. Diese Krystalle sind sowohl in kaltem als kochendem Wasser unlöslich; starke Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwicklung in salpetersaures Kupferoxyd. Sie explodirten mit besonderer Heftigkeit. Die *Quecksilbersalze*; mit dem Zinksalz, wenn man es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, erhält man das *Oxydulsalz*, welches sich mit eisengrauer Farbe niederschlägt. Es explodirt sowohl durch Stofs als Erhitzen, allein schwächer als das folgende, fast wie abbrennendes Pulver. Das *Oxydsalz* wird erhalten durch Fällung des Zinksalzes mit Quecksilberchlorid. Es besitzt alle Eigenschaften von Howard's Knallquecksilber, welches also Oxydsalz ist. Von dem bekannten *Silbersalz* führt Davy noch die Eigenschaft an, zu explodiren, wenn man es in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäß fallen läßt. Es explodirt mitten im Gase, und zerschlägt also nicht das Gefäß. Das *Palladiumsalz* fiel in Gestalt einer dunkelbraunen Masse nieder, die sich nach einer Weile aus den gemengten Auflösungen von knallsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Palladiumoxydul absetzte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit wurde noch mehr erhalten. Es war geschmacklos und in Wasser unlöslich. In trockner Form war es olivenbraun; explodirend. Das *Platinsalz* wurde erhalten, durch Ver-

mischen: des Barytsalzes mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Platinoxid. Dabei entstand ein brauner Niederschlag, der, außer schwefelsaurem Baryt, sowohl Platinoxid als Knallsäure enthielt, der aber doch nicht explodirte, sondern beim Erhitzen bloß zischte. Aus der gefällten Lösung aber wurde beim Abdampfen ein reines Platinsalz in kleinen, gelbbraunen, rhombischen Prismen erhalten, welches in hohem Grade explodirend war. Das *Goldoxydsalz* wurde erhalten durch Vermischen des Barytsalzes mit einer schwachen, neutralen Goldchloridlösung. Es schlug sich langsam ein braunes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen chocoladefarben und explodirend war. Es enthält Gold, Sauerstoff und Knallsäure. Von Salzsäure wird es in der Kälte gelöst; Salpetersäure hinterläßt einen dunkelgelben, in Salzsäure löslichen Rückstand. Es ist in Ammoniak und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich, aus welcher Wasser eine purpurfarbene Substanz niederschlägt. Die Flüssigkeit, woraus sich die braune Substanz abgesetzt hat, hinterließ nach dem Filtriren und Abdampfen kleine, gelbe, 6seitige Prismen, die ebenfalls explodirend waren und metallisches Gold hinterließen. Diese Krystalle lösten sich nicht wieder in Wasser auf; in Salzsäure nur bei Zusatz von Salpetersäure. Das *Chromoxydsalz* bildet kleine, gelbgrüne, explodirende Krystalle. In Wasser leicht löslich.

Weinsaure  
Salze.

Dulk \*) hat verschiedene weinsaure Salze untersucht, und ihre Zusammensetzung bestimmt. Die Ver-

---

\*) De tartratibus nonnullis, dissertatio chemica auct. F. P. Dulk. Königsberg d. 22. Oct. 1831.; gefälligst vom Verfasser mitgetheilt.

Verbindung von weinsaurem Kali mit Borsäure, oder den sogenannten *Cremor tartari solubilis*, fand er zusammengesetzt aus 22,825 Th. Kali, 64,285 Th. Weinsäure, und 12,890 Th. Borsäure, was auf 8 At. Weinstein 3 At. Borsäure ausmacht. Nach ihm kann man die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel  $8\text{K}\bar{\text{T}} + \text{B}^3\bar{\text{T}}^3$  ausdrücken, und er fand, daß wenn die Lösungen von Borsäure und Weinsäure in diesem Verhältniß mit einander vermischt und unter der Luftpumpe abgedampft wurden, eine Verbindung dieser beiden Säuren zurückblieb, die ihr Wasser verloren hatte, zum Beweis, daß sich zur Weinsäure die Borsäure als Basis verhält. Diese Verbindung der beiden Säuren zerfließt an der Luft. Den sogenannten *Tartarus boraxatus* fand er zusammengesetzt aus Kali 20,749, Natron 4,119, Weinsäure 61,248, Borsäure 10,109, Wasser 3,775, was mit der Formel  $\text{Na}\bar{\text{B}} + 3\text{K}\bar{\text{T}}^2\text{H}^3$  nahe übereinstimmt. Einige Unsicherheit bieten jedoch die Untersuchungen dieser beiden Verbindungen dar, indem kein natürlicher Umstand, wie Krystallisation, Fällung, Lösung in einem gewissen Menstruum, vorhanden ist, wodurch die eigentliche chemische Verbindung von dem möglichen Ueberschuß eines der Bestandtheile geschieden werden könnte. *Weinsaures Lithion* ist ein kaum krystallinisches, in Wasser äußerst leicht lösliches Salz, welches aber in der Luft nicht feucht wird. Es enthält kein Krystallwasser. *Zweifach weinsaures Lithion* ist leicht löslich, und krystallisirt in kleinen, glänzenden Krystallen, welche 4 At. Wasser enthalten. Das schon von C. Gmelin beschriebene *Doppelsalz von Kali und Lithion* fand er zusammengesetzt aus  $\text{K}\bar{\text{T}} + \text{L}\bar{\text{T}} + 2\text{H}$ . Ein entsprechendes Doppelsalz mit *Natron* war nicht

regelmäßig krystallisirt zu erhalten; es enthielt 4 Atome Wasser. Im *weinsauren Ammoniak*, dessen Krystallform Dulk näher bestimmte, fand er 2 At. Krystallwasser. Das saure Ammoniaksalz krystallisirt in Schuppen, ist in Wasser schwer löslich, und enthält nur 1 Atom Wasser. Aller Theorie nach hätte man hier 2 Atome Wasser erwarten müssen. Ein Doppelsalz von weinsaurem Kali und Ammoniak ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt leicht, und wird in der Luft, unter Verdunstung des Ammoniaks, unklar. Enthält 2 Atome Wasser. *Weinsaurer Baryt* enthielt 2 At. Wasser. Dieses Salz verbindet sich, durch Sättigung der sauren Salze mit Baryt, und durch Vermischung der neutralen mit Chlorbarium, sowohl mit weinsaurem Kali als mit weinsaurem Natron. Diese Doppelsalze sind krystallinisch und in Wasser schwer löslich; sie enthalten 1 Atom von jedem Salz, und 2 At. Wasser. *Weinsaure Strontianerde* ist in 147,8 Th. kaltem, und in weit weniger kochendem Wasser löslich. Es kann in kleinen rechtwinkligen Tafeln, mit abgestumpften Kanten, krystallisirt erhalten werden. Enthält 4 At. Wasser. Mit weinsaurem Kali gibt es ein schwerlösliches Doppelsalz, welches 2 At. Wasser enthält. Mit weinsaurem Natron dagegen gibt es ein Doppelsalz, welches nicht mehr als 1,4 seines Gewichts Wassers zur Auflösung bedarf, und welches gummiartig eintrocknet. In diesem Zustand enthält es 2 Atome Wasser, wovon jedoch Dulk nicht mit Sicherheit entscheiden zu können glaubt, ob es dem Salze wesentlich angehöre. *Zweifach weinsaure Kalkerde* soll nach Dulk erhalten werden, wenn Weinsäure im Ueberschuß zu warmem Kalkwasser gemischt, und sogleich zu einem geringen Volumen abgedampft wird, wobei man das Salz,

jedoch zuweilen mit dem neutralen vermischt erhält. Die Krystallformen beider sind indessen so ungleich, daß sie leicht zu unterscheiden sind. Das saure Salz bildet ein schiefes 4seitiges Prisma mit gestreiften und gekrümmten Flächen. Das Prisma ist mit einer Pyramide zugespitzt, deren stumpfe Kanten den spitzen des Prisma's entsprechen. Das Salz ist in kochendheißem Wasser löslicher als in kaltem; die Lösung röthet Lackmuspapier. Es enthält 1 At. Kalkerde, 2 At. Säure und 1 At. Wasser. *Weinsaure Talkerde* ist in Wasser schwerlöslich. 1 Th. bedarf  $123\frac{1}{2}$  Th. Wassers von  $+15^{\circ}$  zur Auflösung. Es wird beim langsamen Verdunsten als eine weiße Krystallkruste erhalten. Enthält 2 At. Wasser. Auch von dieser Basis erhielt Dulk ein zweifach weinsaures Salz, als er so viel neutrales in Weinsäure auflöste, als diese in der Wärme auflösen konnte, und dann abdampfte. Es wurde eine Salzkruste erhalten, die nicht mehr als 53 Th. Wassers zur Auflösung bedurfte, und bei deren Analyse auf 1 At. Basis, 2 At. Säure und 1 At. Wasser gefunden wurde. Mit weinsaurem Kali wurde auf die Weise ein Doppelsalz erhalten, als eine kochendheiß gesättigte Auflösung von zweifach weinsaurem Kali genau mit Magnesia gesättigt, und die filtrirte Lösung abgedampft wurde. Sie gab dabei eine Menge kleiner Krystalle, und die abgessene Mutterlauge trocknete dann zu einer gummiartigen Masse ein. Es wurden die Krystalle analysirt, und nicht der gummiartige Rückstand. Sie bestanden aus 1 At. Kalisalz, 1 At. Talkerdesalz und 8 At. Wasser. — Als eine Lösung von weinsaurem Natron mit einer Lösung von Chlormagnesium vermischt wurde, entstand kein Niederschlag; aber aus der abgedampften Flüssigkeit schossen schiefe 4seitige Prismen mit



schief angesetzter Endfläche an, die aus 1 At. Natronsalz, 1 At. Talkerdesalz und 10 At. Wasser bestanden. *Weinsaures Eisenoxydul* ist ein weißes Pulver, welches bei  $+15^{\circ}$  nicht weniger als 1200 Th. Wassers zur Auflösung bedarf. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von Weinsäure vermischt, so entsteht kein Niederschlag, wenn nicht die Flüssigkeiten sehr concentrirt sind; werden sie aber mit einander abgedampft, so scheidet sich neutrales weinsaures Eisenoxydul in Menge ab. *Weinsaures Eisenoxyd* wird erhalten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in kochender Weinsäure. Das Hydrat muß im Ueberschuß zugesetzt sein. Durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne erhält man ein grüngelbes Salz, welches neutrales weinsaures Eisenoxyd ohne chemisch gebundenes Wasser ist, und welches von Wasser in ein saures, sich auflösendes, und in ein basisches, ungelöst bleibendes Salz zersetzt wird. *Weinsaures Eisenoxyd-Kali*. Dasselbe wurde bereitet durch Digestion von Eisenspähnen mit saurem weinsauren Kali und Wasser, bis sich ein Oxydsalz gebildet hatte, dessen Lösung abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und wieder aufgelöst, und dieses Eintrocknen und Auflösen so oft wiederholt wurde, bis sich zuletzt die eingetrocknete Masse ohne Rückstand in Wasser löste. In trockner Form bildete es eine grünbraune, fast schwarze Masse, welche in der Luft zerfloß, und deren Zusammensetzung, nach mehreren wiederholten Analysen,  $4\text{K}\bar{\text{T}} + \text{F}\bar{\text{T}}$  war, oder 4 At. neutrales weinsaures Kali, verbunden mit 1 At. basischem weinsauren Eisenoxyd; die fehlende Weinsäure war bei den Wiederauflösungen des Salzes in Verbindung

Eisenoxyd jedesmal zu einem basischen Eisensalz geblieben. — Diese Untersuchung scheint nicht die Kenntniss dieses Doppelsalzes zur gen Klarheit gebracht zu haben. Sie ist eigentlich eine Angabe der Veränderung zu betrachten, welche das weinsaure Eisenoxydul-Kali durch oxydirenden Einfluss der Luft erleidet, und wie hier angegeben ist, dass das Salz eben so gut, auf die obige Art, auch dadurch bereitet werden kann, dass man Weinstein mit frisch gefälltem Oxyd sättigt, so ist es doch klar, dass wenn, der letzteren Bereitungsweise, ein basisches Salz Wiederauflösen zurückbleibt, das aufgelöste und nicht basisch werden muss. Das Verhältniss der letzteren Bereitungsweise bleibt noch untersuchen übrig.

Liebig \*) hat eine Bereitungsweise des chlor-sauren Kali's angegeben, die bemerkt zu werden verdient, nämlich aus chlorigsaurem Kalk, selbst den älteren Sorten davon. Derselbe wird erhitzt, oder trocken bei einer Temperatur, die nicht 300° übersteigen darf, bis eine oben abgenommene Probe die bleichende Eigenschaft verloren hat; man mengt ihn mit Wasser zu einem Brei, und lässt im Wasserbade zur Trockne ab. Man zieht die chloresaurer Kalkerde aus; es folgt dabei Chlorcalcium mit, allein ein grosser Theil bleibt in basischer Verbindung mit dem Kalk ungelöst \*\*), wodurch man nachher viel Kali erhält. Die Lösung wird in der Siedhitze mit kohlen-saurem Kali gefällt, filtrirt und erkaltend gelassen,

*Einzelne  
Salze.*

a) Von Alkalien u. alkalischen Erden.  
Chloresaures Kali.

Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 225.

Ein fernerer Zusatz von Kalkhydrat könnte vielleicht den Theil vom Chlorcalcium zurückhalten.

wobei das chlorsaure Kali in Prismen und Nadeln anschießt, die beim Umkrystallisiren Schuppen bilden. Die Mutterlauge setzt nach mehreren Tagen noch mehr chlorsaures Kali ab. Von 12 Unzen chlorigsaurem Kalk, der so schlecht war, daß davon 8 Unzen in Wasser ungelöst blieben, wurde 1 Unze chlorsaures Kali erhalten.

Antimon-  
oxyd - Kali.

Bei einer Untersuchung über das Verhalten des Antimonoxyd-Kali's zu Wasser, hat Brandes \*) gefunden, daß durch Waschen mit Wasser das Kali bis zu einem gewissen Grade ausgezogen wird, daß sich aber das aladann zurückbleibende Salz unverändert in Wasser löst, wiewohl nur in so geringer Menge, daß 1 Th. 400 Theile Wassers erfordert. Er fand, daß die durch Waschen verursachte Zersetzung bei einem Gehalt von 6,35 Kali in 100 Th. der Verbindung stehen bleibt. Für die bestimmte Zusammensetzung dieser Verbindung läßt sich jedoch hieraus kein Resultat entnehmen, indem kein Versuch angegeben ist, der ausweist, ob die Verbindung wasserhaltig war oder nicht.

Jodsaures  
Natron.

Liebig \*\*) hat folgende vortheilhafte Bereitungsmethode des jodsauren Natrons angegeben: Man vermischt Jod mit 8 bis 10 Th. Wassers, und leitet so lange Chlorgas hinein, bis alles Jod aufgelöst ist, worauf man kohlensaures Natron zusetzt, bis alles Jod ausgefällt und die Flüssigkeit farblos geworden ist; man gießt sie ab, und behandelt das gefällte Jod von Neuem mit Chlor und sättigt mit Natron. Die Flüssigkeit wird bis zu  $\frac{1}{8}$  oder  $\frac{1}{10}$  abgedampft, und noch warm mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt. Hierdurch scheidet sich das

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 199.

\*\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIII. 22.

jodsaure Natron beim Erkalten vollkommen ab, und das Chlornatrium bleibt in der Flüssigkeit. Von der anhängenden Kochsalzlösung wäscht man das zerriebene Salz mit Spiritus ab.

Schweinsberg \*) hat folgende einfache Bereitungsmethode des zweifach kohlensauren Natrons angegeben: Man vermischt ganz genau 6 Th. kohlensaures Natron, welches 1 Atom Wasser enthält (nämlich ein inniges Gemenge von  $2\frac{1}{4}$  krystallisirtem und  $3\frac{1}{4}$  wasserfreiem kohlensauren Natron), mit 4 Th. kohlensaurem Ammoniak, so wie es im Handel vorkommt, und breitet das Gemenge auf Papier aus, so daß es mit der Luft in Berührung kommt. Bei einer Temperatur von  $+20^{\circ}$  ist nach 3 Tagen alles Ammoniak abgedunstet und das Salz in Bicarbonat verwandelt. Enthielt das Ammoniak brenzliche Substanzen, so bleiben diese im Salz zurück, welches sich alsdann beim Glühen schwärzt. Das zweifach kohlensaure Natron muß in einer verkorkten Flasche verwahrt werden, indem es, unter Wasser-Aufnahme aus der Luft, mit der Zeit die Kohlensäure entweichen läßt.

Zweifach  
Kohlensaures  
Natron.

Liebig \*\*), indem er vergebens versuchte, bei der Reduction von Eisenoxyd mit Ammoniakgas in erhöhter Temperatur, die Verbindung von Stickstoff mit Eisen zu erhalten, die Despretz beim Erhitzen von Eisen in Ammoniakgas erhielt (Jahresb. 1830, p. 130., und 1831, p. 86.), fand, daß statt dessen eine nicht unbedeutende Menge salpetersaures Ammoniak gebildet wurde, welches im kälteren Theil des Apparats krystallisirte.

Salpetersau-  
res Ammo-  
niak.

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 22.

\*\*) A. a. O. pag. 40.

Kohlensaures  
Ammoniak.

O. Figuier \*) hat eine Untersuchung über die Ursache der Bildung von Ammoniak-Sesquicarbonat, bei der Destillation von Salmiak mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Kalk, angestellt. Er findet, dass sie darin besteht, dass das gebildete Sesquicarbonat auf 2 At. Ammoniak nur 1 At. Wasser aufnimmt, und dass die andere Hälfte des Wassers frei wird und das freie Ammoniak aufgelöst enthält. Die Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure verdienen revidirt zu werden.

Unterschwef-  
ligsaure  
Baryterde.

H. Rose \*\*) hat den unterschwefligsauren Baryt untersucht; nach ihm enthält dieses Salz 1 At. chemisch gebundenes Wasser, oder 6,73 pro Cent. Die Formel des Salzes wird dann  $Ba\dot{S} + H$ .

Bromstron-  
tium.

Löwig \*\*\*) hat das Bromstrontium untersucht; es krystallisirt in langen Nadeln, die zuweilen nur von dem Umfang der Flüssigkeit begrenzt werden. Es enthält viel Krystallwasser, und ist in gleichen Theilen oder noch weniger kaltem Wasser löslich; auch in Alkohol etwas löslich. Das Gewicht von 1 At. dieses Salzes, in der doppelten Menge Wassers aufgelöst, löst im Kochen gerade 3 Atomgewichte Quecksilberbromür auf, wovon das eine Atomgewicht beim Erkalten wieder niederfällt. Beim Abdampfen der Auflösung schießt daraus ein Salz in kleinen Krystallen an, welches aus  $SrBr + 2HgBr$  besteht. Wird dasselbe mit kaltem Wasser übergossen, so wird es zersetzt und lässt 1 At. Bromür ungelöst. Die Lösung gibt ein in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, krystallisirtes Salz, welches aus  $SrBr + HgBr$  besteht.

\*) Journ. de Pharm. XVII. 237.

\*\*) Poggend. Annalen XXI. 439.

\*\*\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 7.

Beccarel \*) hat künstlich krystallisirten kohlensauren Kalk beschrieben, der auf dem positiven Drath einer sehr schwachen electricischen Säule in einer Auflösung von Kalkerde in Zuckerauflösung erhalten worden war. Diese Krystalle zerfielen sowohl in der Luft, als in reinem Wasser; sie enthielten Krystallwasser, und ihre Krystallform war die des Arragonits. Auch bildeten sich arragonitartige Krystalle, als die Zuckerlösung durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wurde. — Inzwischen ist es bekanntlich keinesweges dem Arragonit eigen, in der Luft oder in Wasser zu zerfallen. Dieses Verhalten ist darum von Pelouze \*\*) näher untersucht worden. Er fand, dafs, in offenen Gefäfsen, diese Krystalle sich nur auf Kosten der Kohlensäure der Luft bilden, dafs dabei keine Essigsäure entsteht, und keine Zersetzung des Zuckers statt findet. Man erhält sie eben so gut aus einer Lösung von Kalkhydrat in Gummiwasser, in Milchzucker- oder in Stärke-Lösung; aber die Zucker-Auflösung gibt am meisten. Pelouze wandte eine Lösung von 1 Th. Kalkerde, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser an, und erhielt schon nach 48 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Menge Krystalle, und nach 14 Tagen war das Meiste herauskrystallisirt. Es gelingt besser bei kalter, als bei warmer Witterung. Nach 2 Monaten war kaum noch eine Spur Kalk aufgelöst. Die Krystalle sind ein ganz neues kohlensaures Kalksalz, sie enthalten nämlich 47,08 pro Cent Krystallwasser, was 5 At. Wasser auf 1 At. neutralen kohlensauren Kalk entspricht. Dieses Salz bildet weifse, sehr spitze Rhomboëder, ist geschmack-

Künstlicher  
Kalkspath.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII 9.

\*\*) A. u. O. XLVIII. 301.

los, von 1,788 spec. Gewicht bei  $+10^{\circ}$ , und in Wasser unlöslich. Unter  $+20^{\circ}$  erhält es sich sowohl in der Luft, als unter Wasser; allein bei ungefähr  $+30^{\circ}$  geht das Wasser daraus weg. Es wird feucht und verwandelt sich in der Luft in einen Brei; unter Wasser zerfällt es zu einem schweren Pulver. Dasselbe findet, bei derselben Temperatur, unter Aether statt. Es hat keine Schwierigkeit, dasselbe mit kaltem Wasser vom Zucker abzuwaschen. In kochendem wasserfreien Alkohol verliert das Salz nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  seines Wassergehalts, wobei es unklar wird, ohne zu zerfallen. Es kann dann mit Wasser unter  $+10^{\circ}$  gewaschen werden, und enthält noch 34,8 pro C. Wasser oder 3 Atome. Dieses läßt in der Luft sein Wasser noch leichter fahren, als das 5 atomige Salz, und muß deshalb bei noch niedrigerer Temperatur aufbewahrt werden. — Mit Baryt- oder Strontianerdehydrat erhält man kein ähnliches Salz, und vermischt man sie mit Kalkhydrat, so bekommt man doch nur das Kalksalz mit seinem Wassergehalt angeschossen, ohne daß sich Doppelsalze zu bilden scheinen.

Chlorigsaurer  
Kalk.  
(Chlorkalk.)

Es sind mehrere Versuche gemacht worden, eine einfache und leicht ausführbare Prüfungsart des Bleichungsvermögens des Chlorkalks aufzufinden, indem das gewöhnliche, mit Indigauflösung, in sofern nicht zuverlässig ist, als sich diese Auflösung mit der Zeit verändert. Marozeau \*) hat folgende Methode in Ausführung zu bringen gesucht: Man löst Quecksilber in Salpetersäure auf, bis kein Oxydsalz mehr in der Auflösung enthalten ist. Das in Salpetersäure aufgelöste Oxydsalz wird mit Wasser vermischt, bis es einen bestimmten Gehalt an

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI, 400.

Quecksilbersalz hat, was man dadurch ermittelt, dass man es mit Kochsalz fällt und das Chlorür wiegt. Man vermischt dann ein gewisses Maass der Probe-Flüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, wodurch Chlorür gefällt wird. Dann hat man eine aus bestimmten Quantitäten Wasser und Chlorkalk gemachte Auflösung, von welcher man ein genau abgemessenes Volumen nimmt und es allmählig, unter beständigem Umrühren, zumischt, bis endlich das Chlorür sich als Chlorid aufgelöst hat, worauf man das Volumen von verbrauchter Auflösung bestimmt. Die letzten Zusätze dürfen nur tropfenweise und nicht zu rasch geschehen. Die Probe ist in 5 Minuten gemacht. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist, und dieses, um Chlorid zu werden, noch einmal so viel Chlor aufnimmt als es schon enthielt, so ist es leicht zu bestimmen, wie viel Chlor in dem angewandten Volumen Chlorkalklösung enthalten war, wonach der Chlorgehalt in dem trocknen Salz bestimmt wird.

Zu demselben Endzweck haben Henry und Plisson \*) vorgeschlagen, die Quantität von Stickgas zu bestimmen, welche die im Chlorkalk enthaltene chlorige Säure aus Ammoniak, welches davon zersetzt wird, entwickelt. Allein abgesehen davon, dass diese Methode bei der Ausführung eine Menge Vorsichtsmaassregeln und eine geübte Hand erfordert, so ist noch der Umstand dagegen anzuführen, dass 1 Volumen Stickgas 3 Volumen Chlorgas entspricht, und dass folglich jeder Fehler in dem angegebenen Stickgasgehalt einen 3 mal grösseren Fehler im Chlorgehalt macht.

---

\*) Journ. de Pharm. XVII. 560.



Duflos \*) schlägt vor, in die wässrige Lösung einer bestimmten Quantität Chlorkalk eine Schwefligsäuregas gesättigte Auflösung von 1 Chlorbarium in 9 Theile Wassers zu gießen; die Chlorflüssigkeit schwach nach schwefliger riecht, und den schwefelsauren Baryt abzufällen und zu wiegen; dessen Gewicht in runden Zahlen sich zu dem des Chlors verhält wie 10:3. Man man die nachherige Wägung des Barytsalzes vermeiden, so tropft man die Chlorkalklösung in bestimmtes Maass der schwefligsauren Chlorbariumlösung, so lange als noch ein Niederschlag entsteht und bestimmt nach dem verbrauchten Volumen der Lösung, wie viel Chlorkalk dazu erforderlich ist; dann ist die Quantität des schwefelsauren Baryts durch den Gehalt an Chlorbarium bekannt, zu dessen Verwandlung in schwefelsauren Baryt die schweflige Säure mehr als hinreichend ist. Gyps wird bei nicht gefällt, weil er von der frei werdenden Salzsäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Bittersalz,  
dessen Prüfung auf Glaubersalz.

Liebig \*\*) hat eine leichte und wohlfeile angegeben, die schwefelsaure Talkerde auf einen Gehalt an schwefelsaurem Natron zu prüfen. Man löst das Salz in Wasser, fällt mit einer Auflösung von Schwefelbarium, welches schwefelsauren Baryt und Schwefelmagnesium abscheidet, und sättigt die übrige bleibende Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Dadurch wird das Schwefelbarium zersetzt, und war Natron im Salz enthalten; so bekommt man nach dem Abdampfen schwefelsaures Natron.

b) Metallsalze.

Pearsall \*\*\*) hat eine Untersuchung über

\*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 349.

\*\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 119.

\*\*\*) Journ. of the Royal Institution, II. 49.

rothe Farbe der Mangansalze angestellt, die er von der Gegenwart von Mangansäure ableitet. Er ist der Meinung, man wisse nicht mit Sicherheit, daß das Mangan mehr Oxyde als das Oxydul und die Mangansäure habe, und die zwischenliegenden Stufen würden durch Säuren in Oxydulsalz und Mangansäure zersetzt. Er machte daher diese rothen Salze durch Zusatz von Mangansäure nach, und hält es für einen Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht, daß die rothe Farbe dieser Salze von reducirenden Stoffen zerstört werde, und daß sie Indigo und Pflanzenfarben bleichen.

Rothe Farbe  
der  
Mangansalze.

Pearsall scheint gar nicht gewußt zu haben, daß es rothe Mangansalze gibt, die durch Schwefelwasserstoff oder andere reducirende Stoffe ihre Farbe durchaus nicht verlieren (Jahresbericht 1832, p. 186.); auf diese paßt also seine Erklärung nicht, und er scheint nur solche gekannt zu haben, die durch Einmischung einer höheren Oxydation von Mangan roth sind, ohne zu wissen, daß es rothe Manganoxysalze gibt, wie z. B. Manganoxyd-Alaun; wenn aber eines dieser Salze, als Manganoxysalz, roth sein kann, so zerfällt seine ganze Erklärung, und es ist klar, daß Mangansalze roth sein können, theils ohne etwas anderes zu enthalten als Oxydul, in Folge isomerischer Verhältnisse, theils weil sie Manganoxysalze sind, und endlich theils auch durch Einmischung von Mangansäure.

Brandes \*) hat das Manganchlorür untersucht. Im krystallisirten Salz fand er 37,23 pro C. Wasser, was der Formel  $MgCl + 4H$  entspricht. Bei  $+37^{\circ},5$  schmilzt es zu einer zähen Masse, und bei  $+88^{\circ}$  ist es völlig liquid; bei  $+106^{\circ}$  geht das Wasser

Mangan-  
chlorür.

\*) Poggend. Annal. XXII. 255.

mit Kochen daraus weg. Wird das Salz lange an der Luft  $+100^{\circ}$  ausgesetzt, so gehen 3 At. Wasser fort, und das zurückbleibende enthält 12,84 pro C. oder 1 At. Wasser. In feuchter Luft zerfließt das Manganchlorür. Eine bei  $+10^{\circ}$  gesättigte Lösung enthält 0,383 ihres Gewichts wasserfreies Chlorür. Bei  $+31^{\circ}$  enthält sie 0,4616, bei  $+62^{\circ},5$  enthält sie 0,55, aber durch höhere Temperaturen darüber wird das Lösungsvermögen nicht bemerkenswerth erhöht, es nimmt sogar etwas ab. Das krystallisirte Salz löst sich in Alkohol, welcher, im Kochen gesättigt, grün wird, aber beim Erkalten ein farbloses Salz, mit dem ursprünglichen Wassergehalt, nämlich 4 Atomen, absetzt. Eine gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes in 75 pro C. Alkohol enthält bei  $+10^{\circ}$  0,363 seines Gewichts wasserhaltiges Salz. Eine im Kochen gesättigte Lösung enthält 0,577. Bei  $+12^{\circ}$  löst wasserfreier Alkohol sein halbes Gewicht wasserfreies Chlorür auf, und bei höherer Temperatur ändert sich dieses Verhältniß so wenig, daß eine im Kochen gesättigte Lösung nur 0,362 ihres Gewichts Salz enthält. Aber beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von Salz mit Alkohol, welche Krystallisation erst nach einigen Wochen beendigt ist. Durch Abdampfung des Alkohols wird noch mehr erhalten. Diese Auflösungen sind grün, das krystallisirte Salz aber farblos, und enthält 0,4333 Alkohol, was 1 At. Salz und 1 At. Alkohol entspricht. In Aether und Terpenthinöl ist das Chlorür unlöslich.

Schwefel-  
saures Man-  
ganoxydul.

Kühn \*) hat zu den von Brandes untersuchten Verbindungen des schwefelsauren Manganoxyduls mit Wasser (Jahresb. 1832, p. 184.) noch das

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 239.

fehlende Verhältniß von 1 At. Salz mit 1 At. Wasser hinzugefügt, wenn anders seine Angaben Vertrauen verdienen. Er fand nämlich, daß, wenn eine stark saure Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul in der Wärme concentrirt wurde, sich ein blaß rothgelbes Pulver absetzte, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich war. Nach Kühn's eigem Versuch enthielt dieses Salz 15,2 p. C. Wasser, was  $1\frac{1}{2}$  Atomen entsprechen würde; dies gründe sich aber, sagt er, darauf, daß das Salz nur zwischen Löschpapier ausgepresst war. Einer seiner Eleven bekam, bei Wiederholung der Analyse nur 1 pro C. zu viel Wasser. (Vergl. Jahresber. 1832, p. 184. Note. W.)

Unter gleichen Umständen erhielt Kühn schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 At. Krystallwasser. Als eine sehr saure Auflösung dieses Salzes concentrirt wurde, setzte sich eine harte, weiße Salzkruste ab, ohne krystallinische Textur im Bruch. Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, zerfällt zu Pulver und wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen einigermaßen schnell aufgenommen. Bei der Analyse wurden 26,7 pro C. Wasser gefunden, oder 8 Atome.

Schwefel-  
saures Eisen-  
oxydul.

Liebig und Wöhler \*) erhielten auf folgende Weise ein krystallisirtes titansaures Eisenoxyd: Fein-geriebenes natürliches Titaneisen wurde mit seinem mehrfachen Gewichte Chlorcalcium gemengt und damit in starker Glühhitze geschmolzen. Zwischen den Fugen des Tiegels und Deckels ging gasförmiges Eisenchlorid weg, welches daselbst ein krystallinisches Sublimat von Eisenoxyd absetzte. Die geschmolzene Masse wurde zuerst mit Wasser ausgezogen, wel-

Titansaures  
Eisenoxyd.

\*) Poggend. Annal. XXI. 578.

ches Eisenchlorür und Chlorcalcium auflöste, und darauf mit concentrirter Salzsäure, welche titansaurer Kalk und unzersetztes Titaneisen auflöste, und eine bedeutende Menge dunkel stahlblauer, stark glänzender, sehr dünner Krystallnadeln, öfters von mehr als einer Linie Länge, hinterließ. Sie waren nicht magnetisch, und wurden weder durch Glühen in Sauerstoffgas, noch in Chlorgas verändert. Ebenso wenig wurden sie von kochender concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure angegriffen. Von schmelzendem, zweifach schwefelsaurem Kali wurden sie, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, aufgelöst, und in dem Salz fanden sich nachher Titansäure und Eisenoxyd, die also die Bestandtheile dieser Krystalle waren. In welchem Verhältniß, wurde nicht ausgemittelt. Als dem oben erwähnten Gemenge von Titaneisen und Chlorcalcium Kohlenpulver zugesetzt wurde, so wurde das Eisen reducirt, welches alsdann unter Wasserstoffgas-Entwicklung von Salzsäure aufgelöst wurde, und dabei ein krystallinisches Pulver von rutilartiger Titansäure zurückließ.

**Berlinerblau.** Gay-Lussac \*) hat einige Resultate von Versuchen über Berlinerblau mitgetheilt, des Inhalts, daß dieses Eisensalz, selbst in seiner reinsten Form, Cyankalium enthalte, welches sich nicht auswaschen lasse, und daß das Berlinerblau durch fortgesetztes Waschen von Wasser, besonders warmem, in der Art zersetzt werde, daß sich das Eisen mit dessen Sauerstoff zu Eisenoxyd, und das Cyan mit dessen Wasserstoff verbinde. Das Waschwasser färbe sich dabei gelb, fälle aus Eisenoxydsalzen Berlinerblau, und hinterlasse zuletzt nur Eisenoxyd auf dem Filter.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI 73.

Er fand, daß Berlinerblau, bei Ueberschuß, Eisenoxydsalz gebildet, 2, und bei Ueberschuß, Cyaneisenkalium gebildet, fast 9 pro C. Cyan enthält. In dem weißen Niederschlag, der bei Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Cyankalium entsteht, fand er auf 2 At. Kalium 7 At. Eisen und 9 At. Cyan. Er fand, daß das Blauwerdendeselben in der Luft darin bestehe, daß sich Kalium zu Kali oxydirt und in der Flüssigkeit, die davon abgelaßt wird, auflöst, während sich sein Cyan mit Eisencyanür zu Berlinerblau verbindet. Er fand er, daß Cyaneisenblei, so wie die entsprechenden Salze von Silber und Kupfer, Cyankalium nicht niederschlagen; das erstgenannte aber am wenigsten, wiewohl in hinreichender Menge, um die hier angegebene Bereitungsmethode der eisenhaltigen Blausäure, mittelst Cyaneisenblei und Schwefelwasserstoff, als unbrauchbar zur Erhaltung eines reinen Products zu machen.

Die zahlreichen Versuche, die ich selbst über diese Verbindungen angestellt habe \*), woraus sich keine Resultate der eben erwähnten Art ergaben, veranlaßten mich zu einer Wiederholung Gay-Lussac's Versuchen. Das Resultat meiner neueren Versuche, dessen Abweichung von dem Gay-Lussac's ich nicht erklären kann, ist in der Folge folgendes: Berlinerblau, welches aus einer Fällung von Eisenchlorid, ohne vollständige Zersetzung desselben, gefällt wird, enthält, auch nach der Digestion des Niederschlags mit der Flüssigkeit, Cyaneisenkalium. Dieses wird beim Auswaschen nur sehr langsam weggeführt; das Waschwasser färbt sich beim Hindurchgehen gelb, dadurch,

\*) Koenig. Vetensk. Acad. Handl. 1819. p. 242.

dafs sich das gefällte Kalium - Doppelsalz oxydirt, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft im Wasser etwas Eisenoxyd bildet, und das Wasser rothes Cyaneisenkalium,  $3K\text{Cy} + Fe\text{Cy}^3$ , auflöst; das Waschwasser trübt nicht Eisenoxydsalze, aber von Oxydulsalzen wird es sogleich blau. Setzt man das Auswaschen lange genug fort, so wird das Kaliumsalz ausgezogen, das Berlinerblau bleibt mit seinem ursprünglichen Aussehen zurück, und in seiner Asche findet man alsdann kein kohlensaures Kali. Berlinerblau, unaufhörlich drei Wochen lang ausgewaschen, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt, wiewohl unterdessen sein 16,000-faches Gewicht Wassers hindurchgegangen war. Frisch gefälltes Berlinerblau, mit seinem 10,000fachen Gewicht Wassers angerührt, und drei Wochen lang einer zwischen  $+40^\circ$  und  $80^\circ$  variirenden Temperatur ausgesetzt, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt. Wasser allein zersetzt also das Berlinerblau nicht; wird es aber in feuchtem Zustand lange dem unmittelbaren Zutritt der Luft ausgesetzt, so beginnt eine Zersetzung darin, wobei sich zugleich die gewöhnlichen braunen Producte von der Zersetzung des Cyans in Wasser bilden.

Cyaneisenblei läfst sich ohne grofse Schwierigkeit vollständig vom Cyaneisenkalium auswaschen. Die alkalische Réaction, welche die Asche des verbrannten Salzes auf geröthetem Lackmuspapier hervorbringt, gehört dem Bleioxyd an, und theilt sich nicht dem Wasser mit, womit man die Asche kocht.

Der mit Cyaneisenkalium in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachte weifse Niederschlag wird in der Luft blau, ohne dafs die Flüssigkeit alkalisch wird, und mischt man zu frisch gefälltem Berlinerblau die geringste Menge kaustisches Kali, und schüttelt sie

nen, so findet man das Alkali bald gesättigt  
Cyaneisenkalium verwandelt.

Bezüglich der Gegenwart des Cyankaliums im  
Berlin, so war die Ursache davon bis jetzt  
nicht erklärt. Diese Erklärung geht aber nun  
aus Versuchen von Mosander her-  
vor, die mir derselbe privatim mitgetheilt hat, und  
aus welchen das Cyaneisenkalium die Salze ver-  
schiedener Oxyde in der Art niederschlägt, daß wirk-  
liche Salze gebildet werden. Mosander  
hat die Salze untersucht, die durch Cyaneisenka-  
lium Lösungen von Baryt-, Kalk- und Talk-  
salzen gefällt werden. Sie enthalten, wie z. B.  
Talksalz,  $\text{FeCy} + \text{CaCy} + \text{KCy}$ , ein Atom von  
Cyankür. Das Bariumsalz enthält dabei 2 At.  
Kür, welches die anderen nicht enthalten. Ihre  
Zusammensetzung kann auf zweierlei Weise betrach-  
tet werden: entweder so, daß 1 Atom Cyankalium  
ein Atom eines anderen Cyanürs ersetzt ist, z. B.

$\text{FeCy} + \begin{cases} \text{BaCy} \\ \text{KCy} \end{cases}$ , oder als Verbindungen von 1 At.

Eisenkalium mit 1 At. des andern Doppel-Cya-  
nach der Formel:  $(\text{FeCy} + 2\text{KCy}) + (\text{FeCy}$   
 $+ \text{BaCy})$ . Nach Mosander's Erfahrung fehlt

den mehreren Metallsalzen die Eigenschaft, sol-  
che Doppelsalze zu bilden. Indem ich versuchte,  
auf das Berlinerblau anzuwenden, fand ich,  
daß Berlinerblau und Cyaneisenkalium in zwei,  
nicht in 3 Verhältnissen verbinden können,  
wobei das eine in Wasser unlöslich, und eines  
zwei mit schön dunkelblauer Farbe darin lös-  
lich ist, ohne daß dieses, nach dem Eintrocknen,  
es eine trockne, dunkelblau, gesprungene  
Masse bildet, die Löslichkeit verliert. Die damit  
gestellten analytischen Versuche gaben mir keine



so genaue Resultate, als ich wünschte; denn es war äußerst schwer, diese Körper richtig von einander zu scheiden, und auf ihre Auflösung schien die Luft Einfluß zu haben und darin rothes Cyaneisenkalium zu bilden. Die Verhältnisse, denen sich meine Versuche näherten, waren 1 At. Cyaneisenkalium und 1 Atom Berlinerblau, mit  $1\frac{1}{2}$  oder mit 2 Atomen Wasser. Das letztere ist die unlösliche Verbindung, die sich mit Berlinerblau niederschlägt und die Ursache seines variirenden Gehalts an Cyankalium ist. Als dieses Berlinerblau verbrannt wurde, erhielt ich auf 100 Theile Eisenoxyd eine Quantität Kali, die 23,515 Th. Chlorkalium gab.

Zinkoxyd-  
salze.

Schindler \*) hat seine Untersuchungen über die Zink-Verbindungen fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 127. und 177.). Ein *basisches Chlorzink* wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit Zinkoxyd gekocht und kochendheiß filtrirt wird, worauf es beim Erkalten niederfällt. Auch erhält man es durch unvollständige Ausfällung mit Ammoniak. Nach der Lösung in kochendem Wasser und Wiederabsetzen ist es ein krystallinisches, perlmutterglänzendes Pulver. Es besteht aus  $\text{ZnCl} + 3\text{Zn} + 2\text{H}$ .

Ein anderes, basischeres Salz soll erhalten werden, wenn eine abgedampfte Lösung von Chlorzink eine gewisse Portion Salzsäure verloren hat, und die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser vermischt wird, wobei jenes Salz gefällt wird, und in der Flüssigkeit ein basisches Salz aufgelöst bleibt, welches er jedoch nicht untersucht hat. Das gefällte ist  $\text{ZnCl} + 9\text{Zn} + 3\text{H}$ . — Mit Chlorkalium

---

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 43.

und Chlorammonium bildet das Zink Doppelsalze, die am besten aus einer concentrirten Lösung, die freie Salzsäure enthält, anschliessen. Sie bestehen aus 1 Atom von jedem Salz mit 1 Atom Wasser, und zerfliessen in der Luft. Chlornatrium gab nicht bestimmt ein Doppelsalz. Es wurde ein Salz in sechsseitigen Blättern erhalten, welches bei Wiederauflösung und Abdampfung Krystalle von Kochsalz gab. War dieß vielleicht wasserhaltiges Kochsalz, welches sonst erst bei niedriger Temperatur in sechsseitigen Blättern anschiefst?

Im krystallisirten *salpetersauren Zinkoxyd* fand er 39,9 pro C. Wasser, entsprechend 7 Atomen. Diese Säure bildet zwei basische Salze; keines aber entsteht durch Digestion des neutralen Salzes mit Zinkoxyd. Schmilzt man salpetersaures Zinkoxyd, so geht viel Salpetersäure weg, und man erhält ein klares Liquidum, welches beim Erkalten erstarrt. Es scheint ein basisches Salz zu sein; es wurde nicht analysirt. Mit Wasser behandelt, läßt es ein weißes Pulver ungelöst, welches gelb wird, wenn die Schmelzhitze zu weit ging. Wird dasselbe mit einer Lösung von neutralem Salz digerirt, so quillt es auf und wird schneeweiß. Es ist ein basisches Salz  $= \text{Zn}^4 \ddot{\text{N}} + 2\text{H}$ . Das gelbe Pulver ist ein noch basischeres Salz  $= \text{Zn}^8 \ddot{\text{N}} + 2\text{H}$ . Wie die relativen Quantitäten von Wasser und Säure bestimmt wurden, ist nicht angegeben. Daß dieß scharf geschehen sei, ist hier eine Hauptsache, aber eine schwere Aufgabe.

Beim *kohlensauren Zinkoxyd* gibt Schindler an, daß zweifach kohlensaure Salze aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd ein kohlensaures Zinkoxyd niederschlagen, welches nach

dem Glühen nur 68 pro C. Oxyd hinterläßt, und folglich das neutrale Salz sein muß \*). Auch fand er Boussingault's Angabe bestätigt, daß Andert-halb kohlen-saures Natron ein basisches kohlen-sau-res Zinkoxyd niederschlägt, welches 67,4 Zinkoxyd, 18,0 Kohlensäure und 14,6 Wasser enthält,  $= \text{Zn}^2 \text{C} + 2\text{H}$ . Es ist längst bekannt, daß man bei Aus-fällung des Zinkoxyds mit kohlen-saurem Alkali ei-nen Niederschlag von anomaler Zusammensetzung bekommt, in welchem sich die Kohlensäure-Atome zu den Zinkoxyd-Atomen verhalten wie 3:8, und von welchem ich schon vor längerer Zeit zu zeigen suchte, daß er eine Verbindung von 3 Atomen des eben angeführten basischen Salzes mit 1 At. Zink-oxhydhydrat und Krystallwasser sein dürfte. Schind-ler findet es viel wahrscheinlicher, daß er aus 1 At.  $\frac{1}{4}$  kohlen-saurem und 1 Atom  $\frac{1}{8}$  kohlen-saurem Zink-oxyd bestehe, welche beide, nach seinen Versuchen, erhalten werden, wenn man die entsprechenden ba-sischen schwefelsauren Salze mit kohlen-saurem Kali zersetzt; diese basischen Salze sind dann  $\text{Zn}^4 \text{C} + 2\text{H}$  und  $\text{Zn}^8 \text{C} + 2\text{H}$ . Dies ist offenbar verrechnet, und müßte  $\text{Zn}^4 \text{C} + 2\text{Zn}^2 \text{C}$  sein, um 3 At. Kohlensäure und 8 At. Zinkoxyd zu bekommen. Was die grö-ßere Wahrscheinlichkeit betrifft, so beruht dies auf individueller Ansicht, vielleicht auch etwas auf der

---

\*) Ich habe diesen Versuch nachgemacht; mein Niederschlag hinterließ 73 pro C. Zinkoxyd, in welchem sich eine Spur Schwefelsäure fand, da nicht der ganze Gehalt an schwefel-saurem Zinkoxyd zersetzt worden war. Jedoch wurde die Auf-lösung des geglühten Oxyds in Salzsäure durch Chlorbarium nur schwach getrübt, nicht einmal undurchsichtig, zum Beweis, daß nicht ein größerer Gehalt an Schwefelsäure die Abwei-chung bedingte.

**Richtigkeit der Zusammensetzung der erwähnten basischen schwefelsauren Salze.**

Ferner untersuchte er mehrere basische Zinkoxyd-Doppelsalze mit Kali oder Ammoniak, welche, nach ihm, Kohlensäure und Schwefelsäure bilden; es wurden aber keine so bestimmte Resultate erhalten, daß sie hier anzuführen wären. — Er löste Zink, in Berührung mit Eisen gebracht, in kautischer Kalilauge auf; es bildete sich dabei ein Niederschlag, der  $2\frac{1}{2}$  Gran wog; er analysirte ihn und fand ihn zusammengesetzt aus 1 Atom kiesel-saurem Kali, 4 At. kiesel-saurem Zinkoxyd und 4 At. Wasser. Wie man bei einer so geringen Menge die relativen Atomzahlen so scharf bestimmen könne, hat Schindler nicht gesagt; eben so wenig hielt er für nöthig, den Sättigungsgrad des kiesel-sauren Salzes anzugeben.

Im oxalsaurer Zinkoxyd fand er 19 pro Cent = 2 Atome Wasser; in dem basischen phosphor-sauren  $= \text{Zn}^3\ddot{\text{P}}$ , ebenfalls 2 Atome oder 8 pro C. Wasser. Im essig-sauren Zinkoxyd fand er 22,5 p. C. oder 3 Atome Wasser. In der Wärme krystallisirt, soll es nur 1 Atom enthalten. Er glaubt gefunden zu haben, daß es eine Verbindung von 1 At. Zinkcyanür, 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Wasser gibt, die erhalten werde, wenn man sehr verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und Cyankalium mit einander vermischt. — Endlich hat er gefunden, daß die Substanz, welche das Zinkoxyd gelb färbt, nicht Uran ist (vergl. Jahresb. 1832, p. 126.); was es aber ist, konnte nicht ermittelt werden.

Bei dieser Arbeit kann die Bemerkung gemacht werden, daß auf die Bereitung der analysirten Salze nicht Kritik genug verwendet zu sein scheint, um Verbindungen von Gemengen zu unterscheiden, z. B.

nicht auf gleichzeitige Fällung von basischem Salz mit Oxydhydrat, Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft beim Auswaschen u. dgl.; ferner, daß bei den schwierigeren Analysen die Methode nicht angegeben ist. Arbeiten über die Zusammensetzung basischer Salze sind verdienstlich, sie erfordern aber mehr Gründlichkeit und weit größere Beurtheilung als viele Arbeiten, die für die Wissenschaft von größerer Wichtigkeit scheinen können. Fängt man einmal an, sie auf die leichte Art zu behandeln, wie sie Kühn, Schindler u. a. einzuführen angefangen haben, so kann die Wissenschaft bald mit einer Menge falscher Angaben überhäuft werden, deren Unrichtigkeit erst spät entdeckt wird, da sie im Allgemeinen nicht Interesse genug haben, um mit all dem Verlust von Zeit, wie ihn eine volle Genauigkeit verlangt, wiederholt zu werden.

**Jodblei.** Lassaigue \*) hat die Löslichkeit des Jodblei's untersucht. Bei  $+20^{\circ}$  enthält eine gesättigte Lösung 0,0017, bei  $+27^{\circ}$  0,002, und bei  $+100^{\circ}$  0,0039.

**Basisches  
chromsaures  
Bleioxyd.**

Wöhler und Liebig \*\*) haben eine Methode angegeben, um auf trockenem Wege basisches chromsaures Bleioxyd von so lebhaft rother Farbe darzustellen, daß es als Malerfarbe den Zinnober ersetzen kann. In dieser Absicht trägt man ein ganz reines neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden, reinen Salpeter. Es verbindet sich alsdann ein Theil der Chromsäure mit dem Kali und treibt die Salpetersäure unter Aufbrausen aus. Die Masse wird schwarz, da das gebildete basische Salz bei dieser Tempera-

\*) Journ. de Ch. med. VII. 364.

\*\*) Poggend. Annalen, XXI. 580.

tur schwarz ist. Noch ehe aller Salpeter zersetzt ist, unterbricht man die Operation, läßt das gebildete basische Salz sich zu Boden setzen, gießt die geschmolzene Salzmasse ab, läßt den Rückstand erkalten, und laugt ihn mit schnell erneuerten Portionen Wasser aus. Für die Höhe der Farbe ist es von Wichtigkeit, 1) daß die Hitze beim Schmelzen nicht zu stark werde, wodurch die Farbe einen Stich ins Bräunliche bekommt; 2) daß die Salzlösung so schnell wie möglich von der Farbe abgegossen werde, was ganz leicht ist, da das Pulver sich sehr rasch absetzt. Durch zu lange Berührung derselben mit der Lauge bekommt es einen Stich ins Gelbe. Richtig bereitet, hat es eine prächtig zinnoberrothe Farbe.

Nach Liebig \*) erhält man chromsaures Bleioxyd am schönsten und wohlfeilsten, wenn man feuchtes schwefelsaures Bleioxyd mit einer kalten Auflösung von chromsaurem Kali übergießt und wohl umrührt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist oft in den Färbereien in Menge zu haben, wo es gewöhnlich als nicht weiter anwendbar weggeworfen wird. Chromgelb.

Matteucci \*\*) hat gezeigt, daß wasserhaltiges essigsaures Bleioxyd bei  $+57^{\circ},5$  schmilzt, bei ungefähr  $100^{\circ}$  ins Kochen geräth, und zuletzt wasserfreies neutrales Salz zurückläßt. Bei  $+280^{\circ}$  schmilzt das wasserfreie Salz, geräth ins Kochen, und wird dann erst bei  $+525^{\circ}$  fest, wo es eine schmutzig weißse Masse hinterläßt, die  $Pb^3\bar{A}$  ist. Diese Angaben können unmöglich richtig sein. So oft man versucht, Bleizucker in der Wärme wasserfrei zu machen, so riecht das ganze Zimmer nach Essigsaures Bleioxyd.

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 258.

\*\*) Journ. de Ch. med. VII. 419.

Essigsäure; aus dem wasserfreien Salz geht keine Essigsäure fort, ohne daß Blei reducirt und wasserhaltige Essigsäure gebildet wird, und sollte wohl die Säure des basischen Salzes bei einer so hohen Temperatur wie  $+500$  unzersetzt bleiben?

Kühn \*) hat sich vorgesetzt zu beweisen, daß ich bei meiner Analyse des basischen essigsauren Bleioxyds einen Fehler gemacht habe, und daß darin 1 At. Säure nicht, wie ich gefunden hatte, 3 Atome, sondern 2 At. Basis aufnehme. Kühn's Analyse wurde also angestellt: 5 Th. Bleizucker und 7 Th. Bleiglätte wurden mit 48 Th. Wasser geschüttelt und eine Stunde lang stehen gelassen. Es war nun ein steifer Brei entstanden, der mit mehr Wasser angerührt und von dem ungelösten Oxyd abgegossen wurde; letzteres betrug 4,04 Th., es waren also 2,96 aufgelöst. Die Rechnung ist leicht. Ich sollte doch wohl mit Recht verlangen können, daß derjenige, welcher mich widerlegen will, dies mit Versuchen thue, die mindestens eben so gut angestellt sind, als die meinigen. Ich habe meine Versuche hinlänglich genau beschrieben \*\*), bei Vergleichung derselben mit Kühn's Arbeit kann man leicht einsehen, daß ich von so liederlichen Analysen, wie diese, nicht widerlegt werde. Ueberdies hat Liebig gezeigt, daß selbst nach Kühn's Methode, wenn man sie mit Genauigkeit anwendet, ein mit meiner Analyse übereinstimmendes Resultat erhalten wird \*\*\*).

Quecksilber-  
bromür.

In Betreff einiger Doppelsalze von Quecksilber-

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 236.

\*\*) Annales de Chimie, XCIV. 297.

\*\*\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 124.

bromür, die ich der Ordnung wegen hier anführe, verweise ich auf Bromstrontium, p. 136.

Berthemot \*) gibt als die beste Bereitungsweise der beiden Verbindungen des Quecksilbers mit Jod an, daß man die Bestandtheile in richtigem Verhältniß abwägen und zusammenreiben soll, während man die Masse mit starkem Alkohol gelinde feucht erhält, welcher, indem er beständig neues Jod auflöst, die Vereinigung des freien Quecksilbers mit Jod veranlaßt. Besonders bei der Bereitung des Jodids darf man den Alkohol nur sparsam anwenden, wenn man den, zufolge der Erhitzung der Masse, entstehenden Verlust an Jod vermeiden will. Saladin \*\*) hat gezeigt, daß das Jodid sowohl in Wasser, als Alkohol und Aether löslich ist. Wasser nimmt 0,0039, Alkohol 0,0027, und Aether 0,0013 auf. Beim Verdunsten setzt es sich in rothen Punkten ab, die sich unter dem Microscop als rhomboïdale Tafeln zeigen.

Liebig \*\*\*) gibt an, daß wenn Berlinerblau mit Quecksilberoxyd gekocht, die gelbe Auflösung abfiltrirt und eingetrocknet, und der Rückstand wieder in Wasser gelöst wird, man alsdann aus dieser Auflösung vollkommen farblose Krystalle erhält, ohne daß man weder mit Quecksilber zu kochen, noch mit Blausäure zu neutralisiren braucht. Diese Angabe würde inzwischen voraussetzen, daß man überschüssiges Berlinerblau angewandt habe, indem sonst nicht einzusehen ist, wie das Eintrocknen zur Abscheidung von, mit dem Cyanid verbundenen, Quecksilberoxyd beitragen kann.

\*) Journal de Pharm. XVII. 456.

\*\*) Journal de Ch. med. VII. 530.

\*\*\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 41.



Kühn \*) gibt an, dass wenn man die geringe Auflösung von einem Atomgewicht Quecksilbercyanid längere Zeit mit Quecksilberoxyd kocht, ein Gewicht von 3 Atomen Oxyd aufgelöst wird, dass das basische Salz aus  $\text{HgCy} + 3\text{Hg}$  besteht.

Cyanquecksilber mit Bromüren.

Die doppelten Haloidsalze sind mit einer neuen Klasse bereichert worden, nämlich mit Verbindungen von Cyanquecksilber mit verschiedenen Metallen. Sie sind von Berthiémot \*\*) beschrieben. Man erhält sie durch bloße Vermischung der Lösungen und Abdampfen zur Krystallisation. *Cyanquecksilber - Bromkalium* ist in kaltem Wasser schwerlöslich, so dass es beim Vermischen der Lösungen niederfällt. Krystallisirt aus einer in Wärme gesättigten Auflösung in großen, dünn perlmutterglänzenden Schuppen. Etwas löslich in Alkohol. Von Salpetersäure zersetzbar in salpetersaures Kali, Quecksilberbromid und Cyanwasserstoffsäure. Mit den löslichen Salzen der vegetabilischen Salzbasen werden schwerlösliche Verbindungen ihres bromwasserstoffsäuren Salzes mit Quecksilbercyanid gefällt. Das Kaliumsalz besteht aus  $\text{KBr} + 2\text{HgCy} + 4\text{H}$ . Das *Natriumsalz* ist leichtlöslich, krystallisirt in langen, dünnen, silberweißen Nadeln, die in der Luft unklar werden; in Alkohol löslich. Besteht aus  $\text{NaBr} + 2\text{HgCy} + 3\text{H}$ . Das *Bariumsalz* krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen Blättern, sowohl in Wasser als Alkohol löslich. Besteht aus  $\text{BaBr} + 2\text{HgCy} + 6\text{H}$ . Das *Strontiumsalz* krystallisirt in rhomboïdalen Blättern, in Alkohol und Wasser löslich, in der Luft mit Beibehaltung der Farbe.

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 240.

\*\*) Poggend. Annal. XXII. 620.

verwitternd. Hat gleiche Zusammensetzungsformel und Wasseratome wie das Bariumsalz. Das *Cinchoninsalz* ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich, schmilzt unter  $+100^{\circ}$ , und sieht nachher wie ein gelber Firnis aus. Schmeckt zugleich nach Cinchonin- und nach Quecksilber-Salz, und besteht aus 1 At. bromwasserstoffsaurem Cinchonin und 2 At. Quecksilbercyanid.

Apjohn \*) hat ein analoges Doppelsalz mit Jodkalium hervorgebracht. In kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem. Es krystallisirt in perglänzenden, feinen, vierseitigen Prismen, wird nicht von Alkali zersetzt, Salzsäure aber bildet damit Chlorkalium, Blausäure und Quecksilberjodid. Es ist  $KI + 2HgCy$ .

Quecksilbercyanid mit Jodkalium.

Phillips \*\*) hat eine Analyse des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds versucht, worin er fand 12,6 Schwefelsäure und 66,9 Quecksilberoxyd (0,5 Verlust). Hieraus schließt er, daß dieses Salz aus 3 At. Schwefelsäure und 8 At. \*\*\*) Quecksilberoxyd besteht. Merkwürdigerweise versuchte er nicht, vor Aufstellung einer so wenig wahrscheinlichen Zusammensetzungsformel, sein basisches Salz so lange zu waschen, bis alle saure Reaction im Waschwasser verschwunden war. Sein basisches Salz wurde dadurch erhalten, daß er 200 Gran schwefelsaures Quecksilberoxyd mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  Quart (about a quart) kaltem Wasser anrührte; 141 Gran blieben ungelöst, von welchen die Flüssigkeit abgossen wurde. Aus der abgossenen Flüssigkeit

Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd.

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 401.

\*\*) A. a. O. p. 205.

\*\*\*) Phillips sagt 4 Atome, nimmt aber jedes Atom gleich schwer mit 2 an.

wurden beim Erwärmen noch 8,4 Gran basisches Salz niedergeschlagen. Was in der Lösung blieb, war hauptsächlich Schwefelsäure mit ganz wenig Quecksilberoxyd. Phillips hat auch das kohlensaure Quecksilberoxyd untersucht, dessen Zusammensetzung er mit der von Setterberg in den Vetenskaps-Acad. Handlingar 1829; p. 127., angegebenen übereinstimmend fand.

Weinsaures  
Quecksilber-  
oxydul-Kali.

Carbonell und Bravo \*) haben das weinsaure Quecksilberoxydalkali untersucht. Es wird durch Kochen von saurem weinsauren Kali mit Oxyd oder Oxydul erhalten. Im ersteren Falle entwickelt sich Kohlensäuregas, indem sich das Oxyd in Oxydul verwandelt. Lässt man die gesättigte Auflösung erkalten, so fällt weinsaures Quecksilberoxydul nieder; dampft man sie aber sogleich ab, so erhält sich die Verbindung, die nach dem Abdampfen eine gummiähnliche, zerfließliche Masse bildet. Sie reagirt gewöhnlich etwas alkalisch, indem vom Oxydul eine kleine Menge Weinsäure zersetzt worden ist. Die Masse hat eine grauliche Farbe, schmeckt metallisch, und soll weder durch Alkali, noch Schwefelwasserstoff oder dessen Salze zersetzt werden.

Bromplatin-  
Kalium und  
-Natrium.

Von Bonsdorff \*\*) hat die Doppelsalze untersucht, die das Platinbromid mit Bromkalium und Bromnatrium bildet. Die Analyse des ersteren Salzes ist schon im Jahresb. 1831, p. 126., mitgetheilt. Das Natriumsalz besteht aus  $\text{NaBr} + \text{PtBr}_2 + 6\text{H}$ . Diese beiden Salze sind mit den entsprechenden Chlorsalzen isomorph.

\*) Journal de Ch. med. VII. 161.

\*\*) Brieflich mitgetheilt.

Bei dieser Gelegenheit hat derselbe auch das Bromgoldkalium analysirt; es ist  $\text{K Br} + \text{Au Br}^3 + 5 \text{H}$ , oder gleich zusammengesetzt mit dem entsprechenden Chlorsalz, mit dem es isomorph ist. Wie dieses, verwittert es auch. Löst man das verwitterte Salz in wasserfreiem Alkohol auf, und verdunstet bei gelinder Wärme, so setzt sich das wasserfreie Salz in goldgelben Krystallen von derselben Färbennüance, wie das wasserhaltige Salz, ab. Sie bilden sechsseitige Prismen, die ein schiefes rhombisches Prisma, mit schieferen Winkeln als das wasserhaltige Salz, zur Basis haben.

Bromgoldkalium.

Brandes \*) hat die Zusammensetzung des schwefelsauren und des phosphorsauren Antimonoxyds untersucht. Er vermischte neutrales schwefelsaures Antimonoxyd mit seinem doppelten Gewichte Wassers, und setzte allmählig so lange Schwefelsäure hinzu, bis Alles aufgelöst war. Aus dieser Lösung wurde dann mit Wasser ein basisches Salz gefällt, welches aus 90,72 Oxyd und 9,28 Säure, d. h.  $\text{Sb}^3\text{S}$ , bestand. Als dieses Salz mit kochendem Wasser behandelt wurde, konnte der größte Theil der Schwefelsäure ausgezogen werden. Nach einmaligem Kochen mit Wasser behielt es nur 1 p. C. Säure. — Durch Auflösen von Antimonoxyd in überschüssiger Phosphorsäure, konnte ein krystallisirtes Salz erhalten werden, welches, nach der Analyse, neutrales Salz war,  $= \text{Sb}^2\text{P}^3 + 2\text{H}$ . Bei Behandlung dieses Salzes mit kaltem Wasser wurde es mit Zurücklassung eines weissen Pulvers zersetzt, welches 81 Th. Oxyd und 19 Th. Säure enthielt  $= \text{Sb}^2\text{P}$ . Nach dem Auskochen mit Wasser ent-

Schwefelsaures und phosphorsaures Antimonoxyd.

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 201.

hielt dieses Salz nur noch 10,312 Säure auf 89,4 Oxyd. Dies entspricht  $\text{Sb}^4\text{P}$ ; da dasselbe aber nur einmal mit Wasser gekocht, und nicht mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, so könnte es ganz wohl ein Gemenge von Oxyd mit basischem Salz sein, indem das mit kaltem Wasser erhaltene basische Salz schon der höchste Grad von basischen phosphorsauren Salzen ist.

Tellurchlorür.

H. Rose \*) hat eine niedrigere Verbindungsstufe zwischen Chlor und Tellur, als die bisher bekannte ist, entdeckt. Man erhält sie, wenn man Tellur oder auch Tellursilber ganz stark in einem schwachen Strom von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich dabei ein violetter Dampf, der sich auf den kälteren Apparat als ein schwarzer Körper condensirt. Dieses Chlortellur raucht nicht an der Luft, und wird von Wasser in der Art zersetzt, daß sich ein Gemenge von Telluroxyd und Tellurmetall abscheidet. Das Chlorür ist flüchtiger als das Chlorid, welches ein weißer, fester Körper ist, und kann vermittelst vorsichtig angewandter Hitze von letzterem abdestillirt werden, wenn sie, wie schwer zu vermeiden ist, zusammen gebildet werden. Dieses Chlorür besteht aus 1 At. Tellur und 1 Doppelatom Chlor,  $=\text{TeCl}$ .

Chemische  
Analyse.  
Quantitative  
Scheidung  
von Brom u.  
Chlor.

Zur quantitativen Scheidung von Chlor und Brom schlägt Löwig \*\*) vor, das trockene Gemenge von Chlorür und Bromür so lange in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, als mit dem Chlor noch Brom wegzugehen scheint. Die Gase werden in kaustischem Kali aufgefangen, wobei sich Chlor-

ka-

\*) Poggend. Annal. XXI. 444.

\*\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 10.

kalium und bromsaures und chlorsaures Kali bilden. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es fällt dann ein Gemenge von Chlorsilber und von bromsaurem Silberoxyd nieder. Der Niederschlag wird getrocknet, und darauf bestimmt wie viel Sauerstoffgas er beim Glühen entwickelt. — In jeder Hinsicht besser ist jedoch, den ausgewaschenen, noch nassen Niederschlag in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser zu übergießen und damit gelinde zu digeriren. Die Baryterde verbindet sich dann mit der Bromsäure und scheidet das Silberoxyd ab, ohne dabei das Chlorsilber zu zersetzen \*). Die Lösung wird abfiltrirt, die Baryterde mit Kohlensäuregas niedergeschlagen, und der bromsaure Baryt durch Abdampfen erhalten, worauf er mit etwas Alkohol von 0,84 abgewaschen werden kann. Oder man kann auch die Baryterde mit Salpetersäure sättigen und daraus bromsaures Silberoxyd niederschlagen. Zur gehörigen Brauchbarkeit dieser Probe ist erforderlich, daß das bromsaure Silberoxyd in Wasser völlig unlöslich sei, so daß sich der gemengte Niederschlag ohne Verlust auswaschen läßt. Diefß habe ich nicht untersucht. Löwig scheint seine Unlöslichkeit anzunehmen.

Es ist klar, daß man dasselbe Verfahren zur Scheidung von Jod und Chlor anwenden kann, wenn man das von Kali aufgenommene Chlorjod, nach

Quantitative  
Scheidung  
von Chlor  
und Jod.

\*) Wird Chlorsilber mit Barytwasser digerirt, so wird es nach einiger Zeit dunkler und zuletzt roth. Sättigt man alsdann das Barytwasser mit Salpetersäure, so wird es nach einer Weile milchig. Bei Gegenwart eines andern Silberosalzes, welches vom Barytwasser zersetzt wird, findet diese, an sich unbedeutende Reaction nicht statt

der Neutralisirung des Alkali's, mit Chlorbarium mischt, wodurch jodsaurer Baryt gefällt wird.

Bestimmung  
kleiner Quan-  
titäten Sal-  
petersäure.

Döbereiner \*) gibt folgende Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten Salpetersäure in einer Flüssigkeit an. Man vermischt dieselbe mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, bringt sie in eine graduirte Röhre über Quecksilber. Alsdann läßt man ein wenig Kupfer hinzu und wärmt das Gemenge. Es bildet sich schwefelwasserstoffgas, Kupferoxyd und Stickoxydgas. Das Volumen letzteren wird gemessen und daraus die Menge Salpetersäure berechnet.

Trennung von  
Kali und  
Natron.

Serullas \*\*) hat gezeigt, daß die Uebersäure aus den Auflösungen von gemengten Kali- und Natronsalzen, wenn sie nicht zu verdünnt ist, mit überchlorsaurem Kali niederschlägt, und daß diese Eigenschaft zur Trennung der beiden Alkalien in Analysen benutzt werden kann. Aus Chloridauflösungen schlägt man mit überchlorsaurem Silber Chloridsilber nieder, filtrirt und verdampft zur Trockne. Alsdann zieht Natron- und Silberoxyd-Salze aus und läßt das Kalisalz. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösung und Zersetzen des überchlorsauren Salzes durch Erhitzen, erhält man durch Behandeln mit Wasser Chlorsilber und Chlornatrium. Dabei ist jedoch zu erinnern, daß die Anwendung von Phosphorchlorid zur Trennung dieser Alkalien nicht so zuverlässig und bedeutend weniger kostbar ist.

Aus schwefelsauren Salzen wird die Säure durch überchlorsaurem Baryt niedergeschlagen. Durch ähnliche Behandlung erhält man das Natron- und Kalisalz in Alkohol gelöst, und nach Verdunstung

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 478.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 297.

werden müssen die Salze in schwefelsäure verwandelt werden. — Wiewohl diese Methoden gewiß nicht den schon früher geschilderten vorzuziehen, so können doch Fälle vorkommen, wo sie besser als andere passen, und wo also die Kenntniss derselben von Werth ist.

Als eine zuverlässige und leicht anwendbare Methode, Baryterde und Strontianerde von einander zu trennen, gibt Liebig \*) an, dass man ihre geringe Auflösung mit jodsaurem Natron niederschlägt, welches die Baryterde bis auf die letzte Spur als jodsaure Baryterde niederschlägt, während jodsaure Strontianerde aufgelöst bleibt. Diese Trennungsweise hat darin vor der mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen Vorzug, dass dadurch nicht in die untersuchenden Substanz ein feuerbeständiger Körper eingemischt wird, durch den Irrthümer entstehen können.

Trennung  
von Strontianerde und  
Baryterde.

Döbereiner \*\*) gibt folgende Methode an, um den Kalk quantitativ zu bestimmen, wenn bei der Analyse die erhaltene oxalsaure Kalkerde so gering ist, dass sie sich nicht mit Sicherheit zum Wägen sammeln lässt: Man lässt den oxalsauren Niederschlag absetzen, spült ihn einige Mal mit Wasser ab, und spült ihn alsdann in einen kleinen Gasentwicklungsapparat, worin er mit ein wenig reinem und kohlensäurefreiem Braunsteinpulver und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure vermischt ist. Man erwärmt nun, wobei sich Kohlensäure entwickelt, welches man über Quecksilber aufsteigt, und zu dessen völliger Austreibung man zuletzt die Masse zum Kochen erhitzt. Das Gas wird

Quantitative  
Bestimmung  
kleiner Mengen  
von  
Kalk.

\*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXIV. 31.

\*\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 100.



gemessen, die Kohlensäure absorbiert und, die Menge des Absorbierten bestimmt. 1 Gran Kalkerde entwickelt, in Gestalt von oxalsaurem Kalk, eine Quantität Kohlensäuregas, welches bei 0° Temperatur und 0,76<sup>m</sup> Barometerhöhe denselben Raum wie 766 Gr. Wasser einnimmt, wodurch es also möglich wird, der richtigen Quantität näher zu kommen, als auf andere Weise.

**Trennung des Eisenoxyds von Eisenoxydul und einigen andern Oxyden.**

Eine Methode, Eisenoxyd und Eisenoxydul so quantitativ von einander zu trennen, daß man sich völlig darauf verlassen könnte, wurde schon lange gewünscht. H. Rose's und Mosander's Methoden habe ich im Jahresb. 1831, pag. 158., erwähnt. Eine neuere, von mir angewandte, ist folgende: Man verbindet das Eisenoxyd-Oxydul mit Salzsäure, indem man dabei seine höhere Oxydation auf Kosten der Luft vermeidet, und digerirt die Lösung in einer verschlossenen Flasche mit einer abgewogenen Quantität pulverförmigen Silbers \*), bis das Gemische farblos geworden ist. Das Eisenchlorid wird vom Silber in Chlorür verwandelt, und das Silber hat hernach, zufolge des aufgenommenen Chlors, an Gewicht zugenommen, aus dessen Quantität der Gehalt an Eisenoxyd leicht zu berechnen ist.

Ein dem Anschein nach leichteres und allgemeiner anwendbares Mittel zu diesem Endzweck ist von Fuchs \*\*) entdeckt worden. Es besteht darin, bei Ausschluss der Luft, das in einer Säure aufgelöste Gemische von Oxyd und Oxydul mit koh-

---

\*) So wie es erhalten wird, wenn man geschmolzenes Chlor-silber unter Wasser mit Zink zersetzt, mit Salzsäure auskocht, zu Pulver reibt, mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet und erhitzt.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 188.

lensäurer Kalkerde oder mit *Magnesia alba* zu digeriren; dabei wird das Eisenoxyd niedergeschlagen, das Oxydul aber nicht, und es ist dabei gleichgültig, ob die Säure Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure ist. Am leichtesten ist der kohlensaure Kalk anzuwenden, wozu man sowohl das Pulver der reinen, natürlich vorkommenden Arten, als auch den mit kohlensaurem Alkali gefällten nehmen kann. *Magnesia* wendet man an, wenn das Salz ein schwefelsaures ist, um die Absetzung von Gyps zu verhindern. Der einzige Fehler, dem diese Methode unterworfen sein kann, ist die Oxydation von Oxydulsalz in der Flüssigkeit, die man natürlicherweise mit aller Sorgfalt zu verhindern hat. Das mit einer kohlensauren Erde gefällte Eisenoxyd erhält man, mit jener gemengt, in Gestalt eines schleimigen, basischen Salzes; man läßt es sich absetzen, gießt das Klare ab, schüttet gekochtes Wasser auf, indem man das Gefäß damit anfüllt, läßt wieder absetzen, und wiederholt dies noch einmal, ehe man die Masse zum Auswaschen auf das Filtrum bringt, weil sie sonst so leicht das Papier verstopft, daß bei dem langsamen Filtriren sich das Oxydulsalz auf Kosten der Luft oxydirt und sich basisches Oxydulsalz niederschlägt. — Die weiteren Abscheidungs- und Bestimmungsarten sowohl des Oxyds als Oxyduls sind die gewöhnlichen.

Dieselbe Methode kann man zur Trennung des Eisenoxys von anderen Oxyden, die nur ein Atom Sauerstoff enthalten, anwenden, so oft nämlich diese Oxyde nicht eine große Neigung haben, mit der zu ihrer Auflösung angewandten Säure basische Salze zu geben. Demnach kann man mit einer kohlensauren Erde Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd abscheiden; aber

nicht von Kupferoxyd. Basen, welche 3 At. Sauerstoff enthalten, werden, gleich dem Eisenoxyd, mit kohlensaurem Kalk gefällt, z. B. Uran-, Magnesia- und grünes Chromoxyd (sogenanntes Oxydul). Es ist klar, daß wenn zugleich Arseniksäure oder Phosphorsäure vorhanden sind, diese alsdann in dem kohlensaurem Kalk bewirkten Niederschlag mitgehen sind.

Liebig \*) hat diese Angaben wiederholt bestätigt, mit dem Zusatz, daß zur Trennung Eisenoxyds von Kobalt-, Nickel- oder Manganoxydul weder Magnesia noch kohlensaurer Kalk angewendet werden können, weil jene Metalle mit diesen von letzteren ebenfalls gefällt werden \*\*).

Trennung von  
Blei und  
Wismuth.

Blei von Wismuth trennen zu können, ist ein analytisches Desideratum gewesen. Laugier hatte angegeben (Jahresb. 1829, p. 187.), daß Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak löslich sei und dadurch von dem Bleioxyd zu trennen sei. Bei Anwendung dieser Methode zur Trennung eines natürlichen Gemenges von Bleioxyd und Wismuthoxyd fand ich dieselbe bestätigt; allein auf Veranlassung von H. Rose's bestimmter Angabe, daß Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak unlöslich sei, wiederholte ich den Versuch und fand Rose's Angabe richtig. In dem von mir in kohlensaurem Ammoniak aufgelösten Wismuthoxyd fand sich dann Phosphorsäure und Arseniksäure, woraus hervorgeht, daß in Gegenwart der letzteren die Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak wohl zuzuschreiben ist. Indessen hatte ich Gelegenheit, das Verhalten näher zu untersuchen.

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 111.

\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 242.

\*\*\*) Handbuch der analyt. Chemie, 2te Aufl. I. 83.

Elsner \*) hat nun eine andere Methode angegeben, die darin besteht, daß man das Metallgemische in Salpetersäure auflöst, und der Auflösung so lange chromsaures Kali hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Blei wird als chromsaures niedergeschlagen und das Wismuthsalz bleibt aufgelöst. Liebig \*\*) bemerkt, diese Methode sei in sofern unzuverlässig, als das chromsaure Blei in einem gewissen Grade in Salpetersäure auflöslich ist. Dagegen fand Liebig, daß die gemischte Auflösung, wenn man ihr kohlensauren Kalk zusetzt, so lange als noch Aufbrausen entsteht, alles Wismuthoxyd absetzt, das Bleioxyd aber aufgelöst behält. In der Wärme darf der Versuch nicht geschehen, weil sonst auch Bleioxyd gefällt wird.

Als eine bequeme Methode, Zinn von Antimon zu trennen, gibt Gay-Lussac \*\*\*) folgende an: Man löst das Gemische in Salzsäure auf, und schlägt dann aus dieser Auflösung das Antimon auf Zinn nieder. War die Quantität des Metallgemisches bekannt, so erhält man durch Wägung des Antimons die Quantität des Zinns.

Trennung von  
Antimon und  
Zinn.

Wackenroder †) schlägt folgende Methode vor, um aus Gemengen von organischen Substanzen solche Metall-Verbindungen auszuziehen, die als Gifte beigemischt sein können. Man vermischt die organische Materie mit chlorigsaurem Kalk und Salzsäure, und digerirt sie mit einander, wobei das Metall, wenn es als Schwefelmetall vorhanden war, in der Säure aufgelöst wird. Die fiktrirte Auflösung

Entdeckung  
von Metallgif-  
ten in organ.  
Substanzen.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 263.

\*\*) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 114.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 222.

†) Brandes Archiv, XXXIX 1.

wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, welches gewisse Metalle niederschlägt; nach dem Filtriren wird sie mit Ammoniak gesättigt, welches Schwefelzink, Schwefeleisen und ähnliche, durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbare, Metalle abscheidet. Das auf die eine oder andere Weise gefällte Schwefelmetall wird nach den gewöhnlichen Vorschriften behandelt, indem man sich schon durch sein Ansehen auf die Erkennung seiner Natur leiten läßt.

*Die  
chemischen  
Formeln.*

Ueber die chemischen Formeln sind in englischen Journalen einige Meinungen geäußert worden. Die Gelehrten dieser Nation, wenig bekannt mit fremden Sprachen, bekommen erst spät Kenntniß von den Fortschritten der Wissenschaft in anderen Ländern, und finden stets Vorwände zur Vertheidigung dieser Trägheit, unter welchen nicht selten der vorkommt, daß es *foreign* (ausländisch) ist, was dann entweder höchst wichtig oder schon etwas alt sein muß, um allgemeinere Aufmerksamkeit zu gewinnen \*). Ich habe im Jahresb. 1824, p. 119., der

---

\*) Folgende Anekdote mag als Probe dienen. Mehrere englische Gelehrte hatten sich über den abnehmenden Flor der Wissenschaften in England beklagt. In Beziehung hierauf äußerte Sir John Herschell in einer Druckschrift: »Who can tell us any thing of the sulphosalts?« Um zu zeigen, daß eine solche Klage ungegründet sei, hat Daniell diese Frage folgendermaßen beantwortet (Introductory Lecture delivered in King's College, London, Oct. 11. 1831. p. 12 — 13.): »Ich habe mich in der Nothwendigkeit befunden, mit Sorgfalt die von den ausgezeichnetsten Verfassern aufgestellten Lehrgebäude in der Wissenschaft einer Kritik zu unterwerfen, um davon diejenigen anzunehmen, welche die Fortschritte meiner Eleven fördern, und das Behalten im Gedächtniß erleichtern können. Dabei wurde meine Aufmerksamkeit vorzüglich von der, von Berzelius vorgeschlagenen, neuen Nomenclatur und Einthei-

Einwürfe erwähnt, die man gegen die von mir eingeführten chemischen und mineralogischen Formeln gemacht hat; sie sind von Whewell \*) wieder vorgebracht worden, der hauptsächlich hervorhebt, daß diese Formeln den algebraischen gleichen, ohne nach denselben Regeln, wie diese, gemacht zu sein, weshalb sie für einen Jeden, der ein bißchen Algebra weiß, unangenehm sein müssen; auch seien sie keine einfache Darlegung des Resultates einer Analyse, sondern affectirten bestimmte Verbindungsweisen zu erkennen zu geben. Er hat nun ein neues System von chemischen Zeichen erfunden, welches nicht dieselben Fehler hat. Als Beispiel möge Folgendes angeführt werden: C Kalk, Cu Kupferoxydul, Cun Kupferoxyd, Cr Chromoxyd, cr' Chromsäure, Pb Bleioxyd, Pbs Mennige, Pbb braunes Bleioxyd, Tuu Wolframoxyd, tu' Wolframsäure, s' Schwefelsäure, s schweflige Säure, fl Fluorwasserstoffsäure, etc. Als Probe seiner Formeln, die eigentlich nur zum Gebrauche in der Mineralogie bestimmt sind, theilt er selbst folgende mit (die meiner vom gewöhnlichen Granat  $= fs + As$  entspricht):  $= (2si + 3o + 3fe + 2o) + 2(si + 3o + al + 3o)$ , oder auch  $= 4si + 3fe + 2al + 24o$ . — Tot capita, tot sensus. — Whewell schließt seine Abhandlung mit einer Ermahnung an die englischen Chemiker: «to purify

---

lung, in welcher Schwefelsalze eine wichtige Abtheilung einnehmen, in Anspruch genommen. Das Resultat meiner Prüfung war, daß ich eine Veränderung verwerfen muß, welche, indem sie eine Klasse von Verbindungen, die schon unpassend groß ist, unnöthigerweise ausdehnt, die Schwierigkeiten für den Anfänger vermehrt.

\*) Journ. of the roy. Inst. I. 437.

and improve the *foreign system*." Prideaux\*) hat einige Einwendungen gegen Whewell's Bemerkungen gemacht, und richtig zu zeigen gesucht, daß mit einer Formel ein leichtfaßlicher Ausdruck einer Zusammensetzungsidee beabsichtigt wird.

---

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 104.

---

## Mineralogie.

In der Grube Graf-Jost-Christians-Zechte auf New Antimonen-Harz hat Zinken \*) ein neues Antimonerz gefunden. Es kommt dem Zinkenit nahe, und scheint dieser, unterantimonenschwefliges Schwefelblei mit etwas Schwefelsilber zu sein. New Antimonen-Harz

Hemming \*\*) hat einen Tennantit aus einer New Tennantit-Grube, Trevinane Mine in Gwenn-Veranstellung in Cornwall, untersucht. Er besteht aus Arsenik 11,5, Kupfer 48,4, Eisen 14,2, Schwefel 21,8 (Quarz und Gangart 5,0). — Wenn die Analyse einigen Grad von Glaubwürdigkeit hat, so läßt sich nicht beurtheilen, da die angewandte Methode nicht mitgetheilt ist, so wäre diese Verbindung basisches unterarsenikschwefliges Schwefelkupfer und Schwefeleisen.

Johnston \*\*\*) hat zu Wanlockhead in Schottland einige Arten von vanadinsaurem Bleioxyd entdeckt. Vanadinsaures Bleioxyd Die eine Art kommt auf Gallmei vor in Gestalt stechnadelkopfgroßer Wärrchen; es ist schneeweiß, und gleichsam wie mit einem blaßrothen Silber bepudert, es hat harzähnlichen Bruch und ungefähr 7,0 spec. Gewicht. — Das andere ist schwarz und sieht wie ein erdiger Braunstein aus. Ein drittes, wovon Johnston Exemplare für die k. Sammlung der schwed. Akademie geschickt hat, ist noch nicht beschrieben. Es ist richtig kry-

\*) Poggend. Annalen XXII. 492.

\*\*) Phil. Mag. and Annals of phil. X. 157.

\*\*\*) Ed. Journ. of Science N. S. V. 166.



stallisirt, orangefarben, und scheint zweifach vana-  
dinsaures Bleioxyd zu sein. Keines dieser Minera-  
lien ist bis jetzt analysirt.

**Plumbocalcit.**

Unter dem Namen *Plumbocalcit* hat John-  
ston \*) ein bei Wanlockhead gefundenes Mineral  
beschrieben, welches aus kohlensaurem Kalk und  
kohlensaurem Bleioxyd besteht. Es ist im primitiven  
Rhomboëder des Kalkspaths krystallisirt, und kommt  
sowohl durchsichtig als undurchsichtig vor. Es be-  
steht aus 92,2 kohlensaurem Kalk und 7,8 kohlen-  
saurem Bleioxyd. Beim Erhitzen geht die Kohlen-  
säure des letzteren weg, wodurch die Probe eine  
röthliche Farbe bekommt. Dieses Mineral bietet  
einen interessanten Beweis der Isomorphie des Blei-  
oxyds mit dem Rhomboëder der Kalkerde dar.

**Pelokonit.**

Unter dem Namen *Pelokonit* (von *πελος* braun,  
und *κονις* Pulver) hat Richter \*\*) ein unkrystal-  
lisirtes Mineral, welches in Chili mit Malachit und  
Kupfergrün vorkommt, beschrieben. Es enthält Phos-  
phorsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd. Es  
ist schwarzblau, gibt einen leberbraunen Strich, hat  
muschligen Bruch und schwachen Glanz. Spec. Ge-  
wicht zwischen 2,5 und 2,57.

**Wolchons-  
koit.**

Kämmerer \*\*\*) hat ein neues Mineral ange-  
führt, welches im Gouvernement Perm in Sibirien,  
im Ochanskyschen Kreise gefunden und *Wolchons-  
koit* genannt worden ist. Es ist amorph, blaugrün,  
undurchsichtig, von muschligem Bruch; es fühlt sich  
etwas fettig an, gibt einen blaugrünen Strich und

---

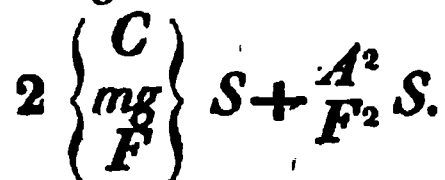
\*) Ed. Journ. of Science N. S. VI. 79.

\*\*) Poggend. Annal. XXI. 590.

\*\*\*) Leonhard's u. Bronn's Jahrb. für Mineralogie etc.  
II. 420.

klebt unbedeutend an der Zunge. Es besteht aus Kieselerde, Thonerde, Chromoxyd und Wasser.

Unter dem Namen *Xanthit* hat Thomson \*) ein Mineral beschrieben, welches in blättrigen Massen und eingesprengten Körnern zu Amity, -Orange County in New-York, vorkommt. Diese Körner sind durchscheinend und graugelb, und schmelzen vor dem Löthrohr unter einigem Aufblähen zu einer grünlichen, durchscheinenden Kugel. Die Lamellen haben, nach Mather, richtige Blättersdurchgänge, parallel mit den Flächen eines schiefen Prisma's mit rhombischer Basis. Es besteht aus Kieselerde 32,708, Kalkerde 36,308, Thonerde 12,280, Eisenoxyd 12,000, Manganoxydul 3,680, Feuchtigkeit 0,600 (Verlust 2,424). — Wenn diese Analyse etwas annähernd richtig ist, und wenn ein kleiner Theil des Eisenoxyds als Oxydul im Mineral enthalten war, so erhält man dafür folgende Formel:



Ein neues Mineral, genannt *Wörthit*, ist von Hefs \*\*) beschrieben worden. Es kam in einem scapolithaltigen Geschiebe in der Gegend von Petersburg vor. Es ist farblos, krystallinisch blättrig, in dünnen Kanten durchscheinend, von ungefähr 3,0 spec. Gewicht, härter als Quarz, schmilzt nicht vor'm Löthrohr, und löst sich, ohne völlig zu schmelzen, schwer und mit Aufbrausen in Soda auf. Im Kolben wird es durchsichtig und gibt Wasser. Mit salpetersaurem Kobalt wird es dunkelblau. Hefs fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 40,58, Thonerde

b.) Nichtant-  
tallische.  
Xanthit.

Wörthit.

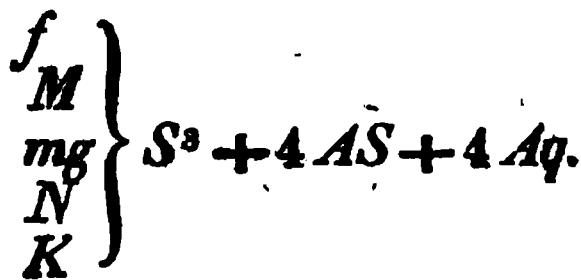
\*) Edinb. Journ. of Science N. S. IV. 372.

\*\*) Poggend. Annalen XXI. 73.

53,80, Talkerde 1,00, Wasser 4,63. Er nimmt an, es bestehe aus  $Alq + 5 AS$ .

### **Pyrargyllit.**

Nordensköld \*) hat zwei neue Mineralien aus Finnland entdeckt und analysirt. Das eine ist der *Pyrargyllit*, wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen Thongeruch zu geben. Es ist theils sehr leicht und glänzend, wie Sordawalith, theils schwerlich, körnig, oder roth und glanzlos. Es findet sich sehr selten rein in unkrystallisirten Massen, nähert sich bisweilen einem vierseitigen Prisma mit abgestumpften Kanten. Oft ist es mit Chloritschuppen durchzogen, so daß es beim Schmelzen schillernd wird. Spec. Gewicht 2,505, Härte bis 3,5. Von Salzsäure wird es vollständig zerlegt. Es findet sich im Granit um und in Helsingfors. Die Analyse gab Kieselerde 43,93, Thonerde 2,90, Eisenoxydul 5,30, Talkerde mit etwas Manganoxydul 2,90, Kali 1,05, Natron 1,85, Wasser 4,63 (Verlust 0,58). Nordensköld berechnet die Formel:

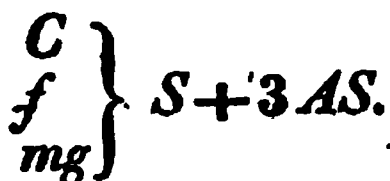


### **Amphodelit.**

Das andere Mineral hat er *Amphodelit* genannt. Es stammt aus dem Kalkbruch von Lojo her. Seine Krystallform hat viel Analogie mit der des Spaths; es ist hell röthlich, und im Bruch dem Sordawalith ähnlich, mit zwei Durchgängen, die einen Winkel von  $94^{\circ} 19'$  bilden. Seine Härte ist 4,5, sein spec. Gewicht 2,763. Es besteht aus Kieselerde 45,80, Thonerde 35,45, Kalkerde 10,15, Talkerde 5,05, Eisenoxydul 1,70, Feuchtigkeit (und Verlust) 7,85.

\*) Privatim mitgetheilt.

1,85. Nach Nordensköld kann seine Zusammensetzung ausgedrückt werden mit



Noch einige andere neue Mineralien findet man Mehrere unbestimmte Mineralien. angedeutet, aber ohne die bestimmte Kritik der äusseren Charactere in Gemeinschaft mit der Beschaffenheit der Zusammensetzung, ohne die niemals eine Bestimmung, ob ein Mineral wirklich neu ist, für mehr als eine wahrscheinliche Vermuthung angesehen werden kann. Neue Mineralien der Art sind der *Striegisan* und *Monophan*, zur Klasse der Zeolithe gehörend, von Breithaupt angegeben \*), der *Mengit* \*\*) von Miask in Sibirien, und der *Monticellit* vom Vesuv, von Brooke \*\*\*) angegeben, *Berzeline* von Galloro bei la Roca, unweit Rom, eine Art wasserfreier Zeolith, der schwer schmelzbar ist und mit Salzsäure gelatinirt, angegeben von Necker de Saussure †).

Die Ausbeute an Platin, welches in Sibirien Bekannte Mineralien. Gediegen Platin. gefunden wird, vermehrt sich noch immer. Namentlich kommt es von Nischne-Tagilsk in grosser Menge; von den 55 Pud und 27 Pfund, welche in der letzten Hälfte des Jahres 1831 im Ural gewonnen war-

\*) N. Jahrb. f. Ch. u. Ph. 1831. II. 379.

\*\*) Was Brooke Mengit nennt, ist eigentlich Breithaupt's Monazit (Jahresb. 1831, p. 169.); aber unter dem Namen Ilmenit (welches Titaneisen aus der Gegend des Ilmensee's ist) hat er ein wirklich neues Mineral beschrieben und gemessen, für welches Gust Rose den Namen Mengit beizubehalten vorschlägt (Pogg. Annal. XXIII. 364.)

\*\*\*) Phil. Mag. and Ann. of Philos. X. 187 u. 263.

†) Leonhard's und Brönn's Jahrbuch der Mineralogie II. 441.

den, rührten 54 Pud und 20 Pfund von Nischne-Tagilsk \*).

Gediegen  
Gold u. silber-  
haltiges Gold.

G. Rose \*\*) hat die Krystallformen des Goldes und Silbers untersucht, und hat gezeigt, daß sie isomorph sind. Er hat 16 Varietäten des primitiven regulären Octaëders abgebildet, und mit Beispielen aus dem Mineralreich erläutert, daß mehrere dieser Varietäten sowohl dem gediegenen Silber als dem gediegenen Gold gemeinschaftlich angehören, andere nur beim Gold beobachtet worden sind. Von dieser Untersuchung übergehend zu den im Mineralreich natürlich vorkommenden Legirungen von Gold und Silber, aus welchen der größere Theil des gediegenen Goldes besteht, schien es, als müßte diese Gleichheit in der Form die Möglichkeit von Mischungen in unbestimmten Verhältnissen voraussetzen, ungeachtet die Verbindung krystallisirt gefunden wird, was aber wieder gegen die von Boussingault aus seinen Versuchen gezogenen Resultate (Jahresb. 1829, p. 208.) streitet, nach welchen es stets Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen wären. Rose hat nicht weniger als 24 Proben von gediegenem Gold analysirt, in welchen allen die Abweichung von geraden Atomverhältnissen offenbar war. Unter diesen war auch eine der von Boussingault untersuchten Proben, nämlich von Titiribi in Columbien. Boussingault hatte gefunden Gold 74 und Silber 26. Rose fand Gold 76,41 und Silber 23,12. Rose's Analysen sind auf nassem Wege angestellt, mit Benutzung aller Hülfsmittel der verbesserten Analyse, und scheinen also voll-

\*) Journal de St. Petersburg. 8. (20.) März 1832.

\*\*) Poggend. Annal. XXIII. 161. 196.

vollkommen zuverlässig zu sein. Bei Körnern von Waschgold war das Metallgemische in verschiedenen Körnern variirend, aber gleich in den verschiedenen Theilen der einzelnen Körner. Der mittlere Silbergehalt des Waschgoldes war 8, der des Berggoldes 9 Procent. Das sonderbare Verhältniß im spec. Gewicht dieser natürlichen Legirungen, welches Boussingault viel leichter fand, als es sein sollte, bestätigte sich bei Rose's Wägungen nicht. Boussingault fand, daß ein Gold von Rio Sudio, welches 12,06 Procent Silber enthielt, 14,690 spec. Gewicht hatte. Rose fand, daß ein Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 Silber enthielt, 17,402 spec. Gewicht hatte. Hier ist indessen das spec. Gewicht geringer, als es nach dem Gewichte der Metalle für sich sein sollte. Bei einer von Rose's Proben fand sich ein anomal geringeres spec. Gewicht, nämlich bei 13,19 Procent Silbergehalt 16,869 spec. Gewicht, wofür sich keine Erklärung auffinden liefs.

Warrington \*) hat Schwefelwismuth aus Cornwall analysirt. Er fand darin 68,5 Wismuth, 3,5 Eisen, 3,6 Kupfer, 18,9 Schwefel (Gangart 5). Diese Analyse von natürlichem Schwefelwismuth, die erste, welche angestellt worden ist, seitdem die chemische Analyse eine gröfsere Genauigkeit erlangt hat, stimmt jedoch nicht mit bestimmten Proportionen überein, indem sie zu viel Schwefel angibt.

Eine andere ist von Wehrle \*\*) angestellt worden, mit Wismuthglanz von Retzbanya. Eine reinere Sorte bestand aus 80,96 Wismuth und 18,28

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 29.

\*\*) Zeitschrift f. Phys. und Mathem. v. Baumgartner und Ettinghausen, X. 385.

Schwefel (Verlust 0,76). Eine weniger reine enthielt 78,00 Wismuth, 1,20 Silber, 0,82 Kupfer, 0,34 Eisen, 18,8 Schwefel, 0,60 Kieselerde (Verlust 0,24). Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel  $2\text{Bi} + 3\text{S}$ .

Tellurwismuth.

Das im vorhergehenden Jahresbericht, p. 202., erwähnte Tellurwismuth von Schemnitz, ist von Wehrle und von Haidinger \*) krystallographisch beschrieben worden. Ich verweise in dieser Hinsicht auf die Abhandlungen. Ich habe Wehrle's Analyse wiederholt und so gleiche Resultate erhalten, dass man diese beiden Analysen als gegenseitige Bestätigungen von einander betrachten kann. Ich fand Schwefel 4,32, Spuren von Selen, Tellur 36,05, Wismuth 58,30, Matrix 0,75, (Verlust 0,58). Diese Zahlen bestätigen die von Wehrle angegebene Formel  $\text{BiS} + \text{BiTe}^2$ ; da sich aber das Wismuth, so viel man bis jetzt weiß, nur in dem Verhältniss verbindet, dass 2 Atome davon 3 At. Sauerstoff, Schwefel oder Chlor aufnehmen, und sich dieses Verhältniss hier in der Art wieder findet, dass 1 At. Tellur von 1 At. Schwefel vertreten wird, so möchte die Formel am richtigsten auf folgende Art aufzustellen sein:  $\text{BiS}^3 + 2\text{BiTe}^3$ , demzufolge das Mineral aus 1 At. Schwefelwismuth und 2 At. Tellurwismuth in gewöhnlichem Verbindungsgrad besteht.

Wehrle \*\*) hat ferner das sogenannte Molybdänsilber von Deutsch-Pilsen, welches eigentlich eine Art Tellurwismuth ist, analysirt. Sein spec. Gewicht ist 8,44; vor'm Löthrohr riecht es nach Se-

\*) Poggend. Annalen, XXI. 595.

\*\*) Baumgartner's u. Ettinghausen's Zeitschrift, IX. 144.

len. Es bestand aus Wismuth 61,15, Tellur 29,74, Silber 2,07 und Schwefel 2,33. Nimmt man an, das Silber sei mit Tellur und Schwefel in demselben relativen Verhältniß wie das Wismuth verbunden, und zieht diese geringe fremde Einmischung ab, so bleibt eine Verbindung, die darum merkwürdig genug ist, daß sie aus  $\text{BiS} + 4\text{BiTe}$  besteht, worin also zum erstenmal ein einfaches Atom Wismuth mit einem einfachen Atom Schwefel und einem einfachen Atom Tellur verbunden vorkommt. Die von Wehrle gegebene Formel  $\text{BiS} + \text{AgTe} + \text{BiTe}$  beruht offenbar auf einem Rechnungsfehler.

Berthier \*) hat eine ausführliche Arbeit über die metallurgische Behandlung des Bleiglanzes mitgetheilt; sie fällt indessen zu sehr in das eigentlich hüttenmännische Gebiet, als daß sie hier mehr als mit Hinweisung erwähnt werden könnte. Bleiglanz.

Trommsdorff \*\*) hat eine schwarze Gebirgsart vom Thüringer Wald untersucht, die kein Alaunschiefer war, und die aus Kieselerde 48,8, Thonerde 13,4, Eisenoxyd 2,0, Kohle 19,3, Wasser 6,0 (Verlust 0,5) bestand. Kohlehaltiges Mineral.

Da die Güte des Braunsteins, wie Turner gefunden hat, nicht immer genau genug durch Glühen bestimmt werden kann, da auch aus zugleich vorhandenem Eisenoxyd Sauerstoffgas entwickelt wird, so gibt Turner \*\*\*) folgende Prüfungsmethode an: Man löst den Braunstein in concentrirter Salzsäure auf, sammelt das Chlor in Wasser in einer umgestülpten schmalen Glocke auf, und bestimmt dann, wie viel von einer Lösung von schwefelsaurem Ei- Oxydirte Mineralien. Braunstein.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 281.

\*\*) Dessen Journal XXXIII. I. 61.

\*\*\*) Journ. of the roy. Inst. I. 293.



senoxydul von bestimmtem Salzgehalt zugesetzt werden muß, um allen Chlorgeruch wegzunehmen. Dem verbrauchten Oxydulsalz berechnet man den Chlorgehalt.

Kalibaltiger  
Braunstein.

Fuchs \*) hat eine Braunsteinart aus der Gegend von Bayreuth untersucht, welche Kali enthält. Sie gehört zu der, die Haidinger Psilomelan genannt hat (Jahresb. 1830, p. 188.), und die manganoxxydhaltigem Superoxyd in Verbindung einer Basis, gewöhnlich Baryterde, besteht. Statt Baryterde enthielt die von Fuchs untersuchte Kali. Die Analyse gab Manganoxxydul 81,8, Sauerstoffgas 9,5, Kali 4,5, Wasser 4,2. Bei näherer Untersuchung anderer Psilomelane möchten wohl noch mehrere Basen entdeckt werden.

Magneteisen-  
stein,

v. Kobell \*\*) hat den Magneteisenstein einer neuen Analyse unterworfen. Bekanntlich hat Proust zuerst, daß er zugleich Oxydul und Oxyd enthält, und ich fand, daß er aus 1 Atom Oxydul und 1 Atom Oxyd besteht  $= \text{Fe} + \text{Fe}$ . v. Kobell versuchte, seine Zusammensetzung nach der von Fuchs angegebenen Methode zu bestimmen, nämlich durch Ausfällung des Eisenoxxyds mittelst kohlensaurer Kalks aus der gemischten Auflösung der beiden Oxyde. Auf diese Weise fand er 74,08 bis 75,52 Oxyd und 25,92 bis 24,48 Oxydul, woraus er schließt, daß er aus  $\text{Fe}^3 \text{Fe}^4$  besteht. v. Kobell scheint bei dieser Gelegenheit einige Umstände vergessen zu haben, deren sich zu erinnern wohl gut gewesen wäre, nämlich, daß es eine analytische Methode, deren Resultat bei zwei Ver-

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 255.

\*\*) A. a. O. p. 195.

derholungen um  $1\frac{1}{2}$  Procent in den Bestandtheilen variiren kann, nie mehr als eine nothdürftige Approximation werden kann, wenn es keine bessere gibt, und dafs folglich seine Methode nicht zu einem Mißtrauen in die Sicherheit der von mir angewendeten analytischen Methode berechtigt, die in der Bestimmung der Sauerstoffmenge bestand, die erforderlich ist, um ein gewisses Gewicht Magneteisenstein in Oxyd zu verwandeln. Ferner, nachdem Kobell ebenfalls nach jener Methode gefunden hatte, dafs der Franklinit aus  $\text{ZnFe} + \text{MnFe}$  bestehe, und während er wufste, dafs dieser dieselbe Krystallform wie das Eisenoxydoxydul hat, vergafs er, sich durch die Krystallform daran erinnern zu lassen, dafs bei seiner Analyse des Magneteisensteins eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls bei der Auflösung und Fällung nicht gehörig verhindert worden ist, von welchem Umstand der Fehler in seinem Resultat herzuleiten ist.

Bei derselben Gelegenheit hat v. Kobell gezeigt, dafs das unter dem Namen Martit bekannte octaëdrische Eisenoxyd kein Eisenoxydul enthält. Haidinger's Vermuthung, dafs es ein ohne Formveränderung in Oxyd verwandeltes Oxyd-Oxydul sei, bestreitet v. Kobell auf den Grund des Umstandes, dafs das Mineral noch die Durchgänge des octaëdrischen Eisenerzes besitzt. v. Kobell nimmt hierbei eine Dimorphie an. Dieser Schluss scheint jedoch nicht hinreichend begründet zu sein. Werden Krystalle von natürlichem kohlensaurem Eisenoxydul in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so werden sie in Schwefeleisen verwandelt, welches die ursprüngliche Form und die Blätterdurchgänge der Krystalle beibehält.

Martit

**Spinell.**

Abich \*) hat eine Untersuchung über mehr in regulären Octaëdern krystallisirte Mineralien gestellt, bei denen sich, auf den Grund ihrer Form, eine gewisse Gleichartigkeit in der Zusammensetzung mit vieler Wahrscheinlichkeit voraussetzen liefs. Diese Mineralien sind: Spinell, Zinnstein, Gahnit, Chromeisen, Franklinit und Magnetkies. Die meisten derselben zeichnen sich durch eine ganz ungewöhnlich schwierige Zersetzbarkeit aus. Es gelang Abich, diese Schwierigkeit dadurch zu überwinden, dafs das im Stahlmörser zerstoßene Mineral durch Salzsäure wieder vom Eisen befreit, als feines Pulver mit dem 6fachen Gewicht kohlensauren Baryts  $\frac{3}{4}$  Stunden lang im Sefströmungs-Gebläseofen geschmolzen wurde. Das Gemenge wurde in einem Platintiegel enthalten, der in einen besten feuerfesten Thontiegel gestellt wurde. Es wurde vollständig geschmolzen und liefs sich in verdünnter Salzsäure auflösen. Zeigte sich ein Rückstand, wurde er nach Zusatz von mehr Säure in der Wärme aufgenommen. Diese, unter Mitscherlich's Leitung angestellte vortreffliche Untersuchung enthält mehrere für die Analyse von Mineralien bemerkenswerthe Umstände. Sie besteht aus 12 Analysen, deren Resultat ich hier zusammenstellen will.

---

\*) Poggend. Annalen, XXIII. 305.

Bestandtheile.	Spinell von Äker.	Spinell von Ceylon.	Pleo- nast von Ural.	Pleo- nast vom Mont- zoni.	Pleo- nast vom Vesuv.	Pleo- nast von der Isler- wiese.
Erde . . . . .	68,94	69,01	65,27	66,89	67,46	59,66
oxyd (grünes) . . . . .	—	1,10	—	—	—	0,73
Erde . . . . .	25,72	26,21	17,58	23,61	25,94	17,70
oxydul . . . . .	3,49	0,71	13,97	8,07	5,06	19,29
oxydul . . . . .	Spur	—	—	—	—	Spur
Erde . . . . .	2,25	2,02	2,50	1,23	2,38	1,79

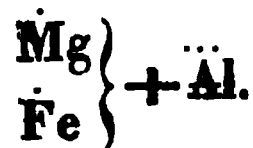
Bestandtheile.	Gahnit von Fahlun.	Gahnit aus Amerika.	Chrom- eisen amorph.	Chrom- eisen krystalli- sirt.	Franklinit.
Erde . . . . .	55,14	57,09	13,85	11,85	0,73
oxyd . . . . .	—	—	54,91	60,04	—
oxyd . . . . .	—	—	—	—	18,17
Erde . . . . .	5,25	2,22	9,69	7,45	Fe 47,52
oxydul . . . . .	5,85	4,55	18,97	20,13	21,31
oxydul . . . . .	30,02	34,80	—	—	10,81
Erde . . . . .	3,84	1,22	0,83	—	0,40

Berechnet man diese Analysen, und rechnet den Sauerstoff derjenigen Oxyde, die aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen, besonders zusammen, und wiederum besonders den Sauerstoff der Oxyde, die aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff bestehen, so findet man, daß die erstere Summe gerade die 3fache von der letzteren ausmacht, entsprechend der Formel, die durch  $R + \ddot{R}$  ausgedrückt werden kann.

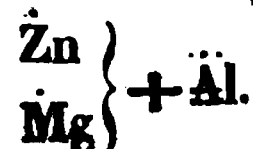
Die Formel für den Spinell ist



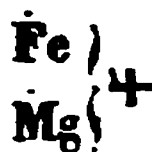
Pleonast



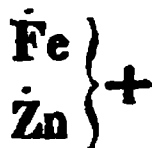
Gahnit



Die Formel für das Chromeisen



Franklinit



Eisenoxyd-Oxydul  $\text{Fe} + \text{Fe}$

Nach älteren Analysen hatte man angenommen, daß im Spinell und Gahnit der Sauerstoff der Talkerde das 6fache vom Sauerstoff der Talkerde des Zinkoxyds betrüge; dabei aber hatte man das Eisenoxydul, als nicht dazu gehörend, acht gelassen, und mehrentheils gaben die Analysen zu viel Thonerde, weil man Talkerde und Thonerde nicht recht von einander zu trennen vermochte. Ich habe unter den obigen den Spinell von Klaproth analysirt. Diese Analyse wurde im Jahre 1800 veröffentlicht, noch ehe ich eine Idee von bestimmten Verhältnissen hatte, und ich hatte dabei nur die Absicht zu zeigen, daß das Mineral Spinell sei. Diese Analyse seitdem so lange unberichtigt gegeben ist, hat in der ungewöhnlichen Schwierigkeit dieser Analysen seinen Grund. Es ist eine interessante Fügung, daß diese Schwierigkeiten von dem Enkel Klaproth's, dem Gründer der genauen Mineral-Analyse, beseitigt worden sind.

Abich hat diese Verbindungen künstlich nachzumachen versucht und hat gefunden, daß sie auf nassem Wege stets mit Leichtigkeit bilden. Dieses specielles Gegenstück zu v. Kobell's Analyse natürlichen Eisenoxyd-Oxyduls möge angeführt werden, daß als Abich Eisenoxydsalz mit Eisenoxydulsalz in dem Verhältniß mit einander vermischt, daß das Oxyd 4mal den Sauerstoff des Oxyduls enthielt, und nun mit Ammoniak fällte, vermittelst des Magnets das Oxyd-Oxydul, mit Hinterlassung

Eisenoxyd, unter der Flüssigkeit ausgezogen werden konnte. Wurde das Gemenge getrocknet, wurde Alles vom Magnet gezogen.

Krystallzeichnungen und Winkelmessungen vom Sarsolith (rothen Analcim), Wollastonit (Art von Sarsolith) und Zoisit sind von Brooke \*) mitgeteilt worden. Er findet Gleichheit in der Form zwischen Zoisit und Euklas, und erklärt seine Analyse mit Epidot für einen Irrthum Haüy's. Die Analyse hat jedoch die Analyse gerechtfertigt.

Sarsolith,  
Sarsolith,  
Wollastonit,  
Zoisit.

In einer sehr interessanten Abhandlung hat G. Rose \*\*) bewiesen, daß zwischen Hornblende und Augit kein wesentlicher spezifischer Unterschied stattfindet, sondern daß sie dieselbe mineralogische Species sind, nur ungleich krystallisirt, zufolge der ungleichen Umstände, unter welchen die Krystallisation sich ging, und zufolge der Einnischung von verschiedenen isomorphen Bisilicaten. Das Resultat von Rose's Abhandlung ist folgendes:

Hornblende  
u. Augit.

- 1) Die Winkel der Hornblende und des Augits lassen sich vollkommen auf einander reduciren.
- 2) Das spezifische Gewicht beider variiert zwischen denselben Extremen, wiewohl es Hornblenden die leichter sind als irgend ein Augit.
- 3) Beide haben so nahe gleiche Zusammensetzung, daß der unbedeutend größere Kieselerdegehalt den man in der Hornblende gefunden hat, wohl wesentlich sein kann. (Bekanntlich ist die Grundform des Augits, nach H. Rose,  $CS^2 + MS^2$ , und die der Hornblende, nach v. Bonsdorff,  $CS^3 + MS^2$ ).
- 4) In Grünsteinarten vom Ural finden sich Au-

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 189. 266.

\*\*) Poggend. Ann. XXII. 321.

gitkrystalle, welche die Durchgänge der Hornblende haben.

5) Augit und Hornblende kommen regelmäßig zusammengruppiert vor, in der Art, daß die Krystalle parallele Achsen haben, und daß die stumpferen Seitenkanten der Hornblende mit den schärferen des Augits parallel sind.

6) Die Unterschiede in der Form zwischen Hornblende und Augit lassen sich durch die verschiedenen Umstände erklären, in denen diese Mineralien sich bildeten. Die Augitform entsteht bei schneller, die Hornblendeform bei langsamer Abkühlung der geschmolzenen Masse. Beweise dafür sind: a) durch Schmelzung von Hornblende im Platintiegel entstehen beim Erstarren Krystalle von der Form des Augits. In den schnell krystallisirten Schlacken der Hohöfen findet man daher nur die Augitform. b) Wo Hornblende und Augit zusammen vorkommen, sind sie in der Art ungleich zusammengesetzt, daß die schwerer schmelzbaren Verbindungen zuerst fest geworden sind in der Form des Augits, und die leichter schmelzbaren nachher in der Form der Hornblende, welche letztere sich stets um die erstere gebildet hat.

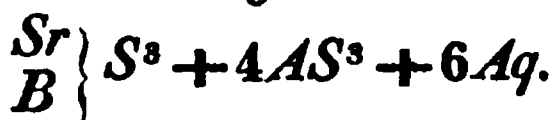
Antophyllit.

Vopelius \*) hat den Antophyllit von Kongsberg analysirt. Seine Zusammensetzung ist hiernach  $fS^3 + 3MgS^2$ , er ist folglich eine Hornblende, die durch den Mangel des Kalkgehaltes ausgezeichnet ist. Bekanntlich hat schon Walmstedt gefunden, daß der Grönländische Antophyllit eine Hornblendeart ist.

---

\*) Poggend. Annal. XXIII. 355.

Der Brewsterit ist von A. Connel \*) analysirt worden. Er fand ihn zusammengesetzt aus Kieselerde 53,666, Thonerde 17,492, Strontianerde 8,325, Baryterde 6,749, Kalkerde 1,346, Eisenoxyd 0,292, Wasser 12,584. Diefs gibt die Formel:



Das von C. Retzius prehnitartiger Stilbit genannte Mineral (Jahresb. 1825, p. 154.), von dem ich im Jahresb. 1826, p. 216 angab, daß es Brewsterit sei, indem ich es unter diesem Namen von Brewster erhalten hatte, ist indessen nicht dasselbe Mineral, und im Aeußeren davon bedeutend verschieden. Der Brewsterit hat mehr Glanz und ist gelbgrau, wie ich mich an richtigen Exemplaren des letzteren Minerals, die ich von G. Rose erhielt, überzeugt habe. Die Formel des Brewsterits ist so, daß, wenn man darin Baryt und Strontian mit Kalk vertauscht, Heulandit entsteht. Werden sie mit Natron und Kalk vertauscht, und 2 Aequivalente Wasser hinzugefügt, so entsteht der prehnitartige Stilbit von Retzius.

Klaproth hat, unter dem Namen Blau-eisenstein, ein blaues, aus einem Doppelsilicat von Natron und Eisenoxydul bestehendes Mineral analysirt, welches am Oranje-Rivier in Südafrika gefunden worden war. Dasselbe Mineral von demselben Orte, aber in zweierlei Varietäten, in einer faserigen und einer asbestartigen krystallisirten, haben neuerlich Hausmann u. Stromeyer analysirt \*\*). Sie nennen dasselbe *Krokydolith* (von *κροκος*, flockige Wolle, wegen seiner außerordentlichen Zer-

Blau-eisen-  
stein, Kroky-  
dolith.

\*) Poggend. Annal. XXI. 600.

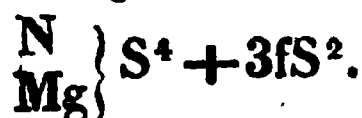
\*\*) A. u. O. XXIII. 153.



theilbarkeit in die feinsten Fäden). Nach **Stromeyer's** Analyse besteht dasselbe aus:

	Asbestartiger	Faseriger.
Kieselerde	50,81	51,64
Eisenoxydul	33,88	34,38
Manganoxyd	0,17	0,02
Talkerde	2,32	2,64
Kalkerde	0,02	0,05
Natron	7,03	7,11
Wasser	5,58	4,01
	<hr/> 99,81	<hr/> 99,85.

Nimmt man Talkerde und Natron zusammen als erstes Glied in diesem Silicat an, so stimmt dieses Resultat ziemlich gut mit der Formel



Dafs das Mineral wasserhaltig sei, ist wahrscheinlich, da aber der Wassergehalt in beiden Analysen um  $1\frac{1}{2}$  Procent variirt, so läfst sich nicht bestimmen, wie viel davon hygroskopisches war. — Nach **Hausmann** soll dieses Mineral auch im **Zirconsyenit** bei **Stavern** in **Norwegen** vorkommen, wiewohl es dem **Afrikanischen** nicht vollkommen gleich ist; seine Farbe wechselt zwischen lavendelblau, schwarzblau und lauchgrün. Sein specifisches Gewicht ist 3,393, das des **Afrikanischen** 3,200. Die Zusammensetzung dieses Minerals hat eine bemerkenswerthe Verwandtschaft mit der des **Achmits**.

Ilvait, Cronstedtit und Thraulit.

v. **Kobell** \*) hat, mittelst der von **Fuchs** entdeckten Scheidungsmethode von Eisenoxydul und Eisenoxyd, den Eisenoxydgehalt im **Ilvait**, **Cronstedtit** und **Thraulit** zu bestimmen gesucht. Für den

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 196 u. 197.

ersteren fand er die Formel:  $FeS + 2 \left\{ \begin{smallmatrix} f \\ mn \end{smallmatrix} C \right\} S$ ; je-

doch gab auch hier die Methode einen Ueberschufs an Eisenoxyd. Für den Cronstedtit bekam er die

Formel  $\left\{ \begin{smallmatrix} f \\ mn \\ M \end{smallmatrix} \right\} S + FAq$ . Den Thraulith betreffend

so betrachtet er ihn als nur aus  $FS + Aq$  bestehend, indem er bei der Untersuchung nur 5,7 Procent Eisenoxydul daraus bekam, welches er der Gegenwart von Magnetkies zuschreibt (von dem also 7 Procent eingemengt gewesen sein mußten). Aus v. Kobell's angeführten Versuchen möchte also der Schluss gezogen werden können, daß die Fuchs'sche Methode, zur Trennung der beiden Eisenoxyde, Vorsichtsmaafsregeln erfordert, die wohl selten mit hinlänglicher Strenge befolgt werden können.

Magnus \*) hat seine Versuche über die Veränderung im specifischen Gewicht, welche krystallisirte Mineralien erleiden, wenn sie geschmolzen und so abgekühlt werden, daß sie als Glas erstarren (Jahresb. 1832, p. 203), fortgesetzt. Er schmolz den Granat vom Wilui-Fluss zu klarem Glas; sein spec. Gewicht verminderte sich dabei von 3,63 zu 2,95. Da er gefunden hat, daß durch Schmelzung die Vesuviane dasselbe spec. Gewicht bekommen wie die Granaten, und da überdies die Analyse für beide eine gleiche Zusammensetzungsformel gibt, so hält er es für höchst wahrscheinlich, daß beide aus denselben isomorphen Verbindungen bestehen, daß sie aber, gleich dem Kalkspath und Arragonit, in Folge einer Dimorphie, ungleich krystallisiren.

Granat.

\*) Poggend. Annal. XXII. 391.

**Tantalit.**

Nordensköld \*) hat einen Tantalit von einem neuen Fundort, von Tanelä, analysirt. Er besteht aus Tantalsäure 83,44, Eisenoxydul 13,75, Manganoxydul 1,12, Spuren von Zinnoxid (keine Wolframsäure, Verlust 1,69). Er ist also  $\text{FeTa}$ , mit Spuren von  $\text{MnTa}$ . Spec. Gewicht 7,264, Krystallform prismatisch, Winkel der Grundform  $98^\circ 59'$ ,  $105^\circ 1'$ ,  $125^\circ 47'$ . Der Tantalit von Kimito hatte nach Nordensköld's letzten Versuchen dieselbe Form.

**Arragonit in  
Kalkspath  
verwandelt.**

Mitscherlich \*\*) erwähnt eines, unter den Auswürflingen des Vesuvs gefundenen Arragonitkrystalles, dessen Masse theilweise in Kalkspath verwandelt war. Diese Veränderung scheint auf die Weise entstanden zu sein, daß die Gebirgsart, in welcher der Krystall saß, in die geschmolzene Lava fiel, deren Hitze allmähig so auf den Arragonit wirkte, daß er, so wie man es bei dimorphen Salzen sieht, von der einen Form zu der andern überging, daß aber dabei die Temperatur wieder sank, noch ehe der ganze Krystall so verändert worden war, weshalb er im Innern sein Arragonitgefüge behielt.

**Phosphorsaures  
Bleioxyd.**

Kersten \*\*\*) hat mehrere der Arten phosphorsauren Bleioxyds, welches Braunbleierz genannt wird, untersucht. Das Resultat seiner Analyse ist in folgender tabellarischen Aufstellung enthalten; in allen rührt die braune Farbe von einer geringen Spur von Eisenoxyd her.

\*) Privatim mitgetheilt.

\*\*) Poggend. Annal. XXI. 159.

\*\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 1.

Fundort.	Spec. Gew.	Chlor- blei.	Fluor- cal- cium.	$\frac{2}{3}$ phos- phors. Kalk.	$\frac{2}{3}$ phos- phors. Blei- oxyd.	Summe.
Freiberg (Sonnenweibel) .	6,092	10,838	1,094	11,053	77,015	100,000
Mies (amorph.) . . . . .	6,444	10,642	0,248	7,457	81,651	99,998
Mies (krystallisirt) . . . .	6,983	9,664	0,219	6,848	89,268	99,999
Bleistadt . . . . .	7,009	9,918	0,137	0,771	89,174	100,000
England . . . . .	—	10,074	0,130	0,682	89,110	99,996
Poullaouen (krystallisirt) .	7,048	10,090	—	—	89,910	100,000
Ebend. (amorph.) . . . . .	7,050	10,069	—	—	89,931	100,000

Bekanntlich entdeckte Wöhler (Jahresb. 1828, p. 219.), daß das natürliche phosphorsaure Blei eine Verbindung von 1 Atom neutralem Chlorblei mit 3 Atom  $\frac{2}{3}$  phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd ist. Nachher zeigte Gustav Rose, daß in die Zusammensetzung dieser Verbindung sowohl Calcium als Fluor eingehen könne, ohne daß sich deshalb die Krystallform ändere. Die beiden letzten von Kersten untersuchten Braunbleierze enthalten den reinen Prototyp der Verbindung  $\text{PbCl} + 3\text{Pb}^3\ddot{\text{P}}$ . In allen anderen fanden sich isomorphe Substitutionen in beiden Gliedern, so daß sie mit der gemein-

schaftlichen Formel  $\left. \begin{matrix} \text{PbCl} \\ \text{CaF} \end{matrix} \right\} + 3 \left. \begin{matrix} \text{Pb}^3 \\ \text{Ca}^3 \end{matrix} \right\} \ddot{\text{P}}$  ausgedrückt

werden konnten, das heißt, daß in den meisten derselben ein Theil Chlor vom Fluor, und ein Theil Bleioxyd durch Kalkerde ersetzt worden ist.

Bei derselben Gelegenheit ist der Hedyphan Hedyphan. von Långbanshytta (Jahresb. 1832, p. 201) von Kersten analysirt, und als zu derselben Klasse von Verbindungen gehörend erkannt worden, in der Art aber, daß das zweite Glied ein Gemenge von basischem arseniksaurem Bleioxyd mit basischer arseniksaurer und basischer phosphorsaurer Kalkerde ist. Er fand darin:

Bleioxyd	52,950
Salzsäure	2,029
Kalkerde	14,034
Arseniksäure	22,780
Phosphorsäure (u. kleinen Verlust)	8,207

Was sich folgendermaßen zusammenpaaren läßt:

Chlorblei	10,289
$\frac{2}{3}$ arseniksaures Bleioxyd	60,100
$\frac{2}{3}$ arseniksaurer Kalk	12,980
$\frac{2}{3}$ phosphorsaurer Kalk	15,510
Verlust	1,121.

Dies gibt folgende Formel:  $\text{PbCl} + \begin{cases} \text{Pb}^3 \ddot{\text{As}} \\ \text{Ca}^3 \ddot{\text{As}} \\ \text{Ca}^3 \ddot{\text{P}} \end{cases}$

Es ist also klar, daß dieses Mineral nicht als eine besondere Species aufgenommen werden kann.

Gahren.

Erdmann \*) hat einige sogenannte Gahren von Garnsdorf untersucht; es sind dies Aussickerungen gelatinöser Massen, die in der Luft erhärten und Zusammenhang erlangen; nach Breithaupt hat er sie Pissophan genannt. Sie bestehen aus Gemengen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd und basischer schwefelsaurer Thonerde mit chemisch gebundenem Wasser, und in gemengten Sättigungsgraden.

Kupferhaltiges schwefelsaures Blei.

Brooke \*\*) hat die Krystallform des kupferhaltigen schwefelsauren Bleioxyds näher bestimmt; ich verweise auf seine Zeichnung und die näheren Angaben darüber.

Glauberit.

Brewster \*\*\*) hat einige merkwürdige optische

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 104.

\*\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 267.

\*\*\*) Edinb. Journ. of Sc. X. 325.

sche Verhältnisse beim Glauberit bestimmt, in Betreff deren ich ebenfalls auf die Abhandlung verweisen muß.

Eine mit dem unter dem Namen Schererit von St. Gallen bekannte analoge Bergtalgart ist von Dannenberg \*) im Westerwald, Amt Marienberg, in der Braunkohlengrube Wilhelmszeche gefunden worden. Nöggerath, welcher diese Substanz für analog mit Naphtbalin hält, wirft die Frage auf, ob sie vielleicht durch eine trockene Destillation, in Folge der Einwirkung der Trappgänge, welche das Braunkohlenflötz durchschneiden, gebildet worden sei?

Schererit  
oder Berg-  
talg.

v. Holger \*\*) hat eine Eisenmasse analysirt, Meteorstein? welche beim Pflügen bei Bohumilitz, im Prächimer Kreis in Böhmen, gefunden worden ist. Sie wog 103 Pfund, und wird im Nationalmuseum zu Prag aufbewahrt. Ausser Eisen fand Holger darin Nickel 0,0812, ferner Kobalt, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und selbst Beryllium, aber keinen Schwefel. — Von derselben Masse habe ich von Graf C. Sternberg eine Portion Feilspähne zur Analyse erhalten. Das allgemeine Resultat meiner Untersuchung war, daß die Hauptmasse nickelhaltiges Eisen enthält, von welchem sich, bei der Auflösung in verdünnten Säuren, zweierlei Substanzen abscheiden, nämlich feine, metallischglänzende Schuppen, und eine pulverförmige, leicht aufschlämmbare Materie. Die ersteren enthielten in 100 Th.

Eisen	65,977
Nickel	15,008
Kiesel	2,007
Kohle	1,422
Phosphor	14,023
(Verlust)	1.533

---

100,000.

\*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 459.

\*\*) Baumgärtner's u. v. Ettinghausen Zeitschr. IX. 323.

Die letztere Materie dagegen ist ein Gemenge von Kieselerde, abgelöster Kohle und einer metallischen Phosphorverbindung in einem fein vertheilten Zustand, vielleicht dieselbe, die außerdem deutliche Spuren von vermuthlich mechanisch eingemengtem Chromeisen (Chromoxyd-Eisenoxydul) enthält. Beide werden vom Magnet gezogen. Die Eisenmasse selbst, oder der Theil, der sich ohne Gasentwicklung in einem etwas verdünnten Gemische von Salzsäure und chlorsaurem Kali auflöste, bestand aus:

Eisen ,	92,473
Nickel	5,667
Kobalt	0,235
Unlösliches	1,625

Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelt sich ein Gas, welches wie das von Gussseisen riecht, und aus einer Kupferlösung Schwefelkupfer fällt. Die Masse enthält folglich, außer Phosphor und Kohle, auch ein wenig Schwefel. Was v. Holger für Beryllerde hielt, ist phosphorsaurer Kalk, und in der That enthält die Masse Spuren von Calcium und Aluminium, die hier nicht mit aufgenommen sind. Es verdient untersucht zu werden, ob in der Nickellegirung, welche im Meteoreisen die Widmanstädt'schen Figuren bildet, immer Phosphor enthalten ist.

---

## *Pflanzenchemie.*

Auf Veranlassung der von Liebig angegebenen verbesserten Methode zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen (Jahresb. 1832, p. 214.) hat Dumas \*) einige Bemerkungen mitgetheilt, betreffend eine Methode, die er die seinige nennt, und von der er vermuthet, daß sie von den Chemikern der von Liebig vorgezogen werde. Diese Methode besteht darin, das Kupferoxyd mit Kupferdrehspänen zu mengen, und vorne in die Verbrennungsröhre durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer zu legen, um zu verhindern, daß nicht Stickstoff als Stickoxyd oder Oxydul, oder sogar als Ammoniak weggehe. Diese Vorsichtsmaafsregel enthält indessen nichts Neues, man müßte denn die Mengung des Oxyds mit den Drehspänen in Anschlag bringen. Alsdann werden zwei Proben gemacht. Bei der einen wird das ganze Volumen des Gases aufgefangen und gemessen, bei der anderen läßt man das Gas, zur Absorption der Kohlensäure, durch poröses Kalihydrat streichen. Dieses letztere wird sowohl zuvörderst in die Verbrennungsröhre, als auch in die graduirte Glocke, worin das Gas aufgesammelt wird, gebracht. Durch Vergleichung der beiden Gasvolumen mit dem des Stickgases, welches bei dem letzteren Versuch allein erhalten wird, bekommt man die relativen Volumen des Kohlensäure- und des Stickgases. Dumas gibt nicht an, wie das Volumen des porösen Kalihydrats in der Glocke geschützt wird. Der Un-

Analyse organischer  
Stoffe.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 198.



terschied zwischen Liebig's und Dumas's Verfahren besteht darin, daß ersterer den Stickstoff mißt und die Kohlensäure wägt, der letztere dagegen beide mißt. Für denjenigen, welcher nicht beide Methoden versucht und mit einander verglichen hat, will es scheinen, als wären sie beide ungefähr gleich zuverlässig \*). Dumas hebt den Umstand hervor, daß man bei der Analyse stickstoffhaltiger Materien, zur Bestimmung der relativen Volume der Kohlensäure und des Stickgases, die ganze Gasportion aufsammeln müsse, weil er, gegen Liebig's Erfahrung, gefunden habe, daß bei diesen Operationen in ungleichen Epochen die relative Quantität beider Gase nicht beständig gleich bleibe. Dies ist gewiß möglich, da sich bekanntlich feuerbeständige stickstoffhaltige Kohle bilden kann. In den

---

\*) Obgleich es schwierig ist, zwei Apparate mit einander, ohne Zeichnung, zu vergleichen, so wird der Unterschied von Dumas und Liebig's Apparaten zur Stickstoffbestimmung, und der Fehler, mit dem der erstere behaftet ist, näher vor Augen liegen, wenn man den Zweck der mit Kali gefüllten Glaskugel näher in's Auge faßt, welche Liebig der Verbrennungsröhre anzuhängen genöthigt war. Man sieht sogleich, daß nach Verbrennung des Gemisches in dem Apparate von D. hinter der Kali-Röhre eine Quantität Kohlensäure zurückbleibt, die davon nicht absorbiert werden kann, und daß in der graduirten Glocke eine dieser Kohlensäure entsprechende größere Menge Gas als Stickgas gemessen wird. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist um so größer, je weiter und länger die Verbrennungsröhre genommen wird, und kann bei Substanzen, die, wie die organischen Salzbasen, sehr wenig Stickstoff enthalten, ihren Stickstoffgehalt selbst verdoppeln. Man muß freilich bedenken, daß dieser Fehler dem Scharfblick von D. nicht entgangen sein würde, wenn er damit versucht hätte, eine Stickstoffbestimmung zu machen, es ist wenigstens seit der Analyse des Knallgoldes keine Analyse dieser Art von ihm bekannt gemacht worden. W.

Schriften, welche ich in meinem Lehrbuche zur Bestimmung der relativen Volume des Kohlenstoffs und Stickstoffs gegeben, habe ich angeführt, daß am Ende der Operation, wenn man alle Luft aus dem das gebildete Gas ausgetrieben annehmen kann, eine Portion Gas besonders auffangen, messen, und mit Kalihydrat zerlegen soll. Dieses Verfahren wäre, nach Dumas's Bemerkung, unrichtig. Indessen, in wenigen Fällen, wo ich es anwendete, habe ich zuverlässig gefunden; zu bemerken ist aber, daß bei allen von mir angestellten organischen Analysen eine weit höhere Temperatur anwende, als Dumas, der nur die Stelle der Röhre, wo das Gas liegt, mit Eisenblech umwindet, während in meinen Versuchen die Temperatur so hoch ist, daß die ganze Röhre mit Blech umgeben sein muß, die Zersetzung also weniger in einem allmäligen Übergang von trockner Destillation zu völliger Zersetzung besteht, für welchen Fall Dumas's Bemerkung allerdings richtig ist.

Der Vollständigkeit wegen, will ich noch erwähnen, daß Henry und Plisson ihre Methode zur Analyse organischer Körper näher entwickelt haben (\*). Mit Liebig's und Dumas's Methode lassen sie nicht verglichen zu werden. Ich verweise auf ihre Abhandlung. Weiter unten werde ich Gelegenheit haben, die Resultate ihrer Analysen mit denen Anderer zu vergleichen.

Converchel \*\*) hat über die Vorgänge beim Reifen der fleischiger Früchte eine Arbeit unternommen. Nach diesen Versuchen hört der unmittelbare

Reifen der Früchte.

Journ. de Pharm. XVII. 437.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 147.

Einfluss der Pflanze auf die Frucht auf, sobald diese völlig ausgewachsen ist. Der Prozess des Reifens geht, ohne dass die Pflanze dazu beiträgt, in der Masse der Frucht selbst vor sich, und besteht in einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Fruchtfleisches, die eben so gut statt findet, wenn die Frucht schon vom Baume getrennt ist, sie mag von Luft oder von sauerstoffgasfreien Gasen umgeben sein, oder sich im luftleeren Raum befinden. Diese Wirkung ist ähnlich der des Klobers auf Stärke, wenn diese in Zucker verwandelt wird. Da aber hier keine Stärke vorkommt, so nimmt er an, dass das Gummi, welches er Normalgummi nennt, von gleicher Natur wie das Stärkengummi sei, und gibt an, gefunden zu haben, dass die aus sich klärendem Traubensaft niederfallende Masse mit Jod bläulich werde, und dadurch einen Stärkegehalt verrathe. Er hat einige Versuche angestellt, nach dieser Theorie in den sauren Säften unreifer Früchte, namentlich der Trauben, Zucker hervorzubringen, und findet dadurch seine Ansicht bestätigt. — Das Faulen reifer Früchte besteht, nach seinen Versuchen, in einer Weingährung mit Bildung von Alkohol und Kohlensäuregas, und einer darauf folgenden weiteren Zerstörung der Stoffe. Er konnte nicht finden, dass dieser Prozess in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre aufgehalten werden könne, wie Bérard bei den über denselben Gegenstand angestellten Versuchen angibt (Jahresber. 1823, p. 107.). Seine Angaben scheinen jedoch denen Berard's in der Zuverlässigkeit weit nachzustehen.

*Pflanzen-  
säuren.*

Turner \*) hat gezeigt, dass krystallisirte Oxal-

---

\*) Phil. Mag. and Annals of Phil. IX. 161., X. 348.

säure, wenn sie einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt wird, zuerst 2 Atome Wasser fahren läßt, und sich dann größtentheils ohne Zerstörung sublimirt. Das Sublimat ist  $\ddot{C} + H$ , und zieht an der Luft die weggegangenen Wasseratome wieder sehr schnell an. Die Sublimation geht am besten mit verwitterter Säure in einer Porzellanschale, über die man zuerst ein feines und dann ein gröberes Filtrirpapier ausbreitet, auf welche man eine eben so große Schale mit kaltem Wasser stellt. Schon bei  $+100^{\circ}$  sublimirt sich etwas Oxalsäure, am stärksten geschieht es aber bei  $+165^{\circ}$  bis  $166^{\circ}$ , über welche Temperatur hinaus die Säure zersetzt zu werden anfängt \*). Nimmt man Säure mit ihrem ganzen Wassergehalt, so beginnt die Zersetzung bei einer weniger hohen Temperatur, jedoch erst über  $+116^{\circ}$ , und ist schon bei  $+155^{\circ}$  völlig eingetreten. Wird dagegen die verwitterte Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon wenige Grade über  $+100^{\circ}$ , und ist bei  $+110^{\circ}$  in vollem Gange. Bei  $+10^{\circ}$  sind 100 Th. Wasser mit 6,9 Th. Oxalsäure, mit dem Krystallwasser gewogen, gesättigt. Bei  $+12^{\circ}$  mit 10,5 Th. Von kochendem Wasser wird die krystallisirte Säure nach allen Verhältnissen aufgelöst, weil die Krystalle unter  $+100^{\circ}$  schmelzen.

Gay-Lussac \*\*) hat gefunden, daß krystallisirte Oxalsäure bei  $+98^{\circ}$  schmilzt, daß sie beim Erhitzen in einer Retorte bei  $+110^{\circ}$  Gas zu ge-

---

\*) Duflos hat diese Versuche wiederholt (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., II. 460.) und gibt an, daß die Sublimation erst bei  $+132^{\circ}$  anfangt und am besten bei  $+180^{\circ}$  vor sich gehe, wiewohl dann viel zersetzt werde.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 218.

Acide hypo-  
carbonique.

ben anfängt, und dafs dies bei  $+130^{\circ}$  in vollem Gange ist. Dabei sublimirt sich nichts, sondern die Säure wird gänzlich zersetzt. Das Gas enthält nicht gleiche Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, wie man aus dem Umstand, dafs in diesem Verhältnifs die Gase bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten werden, schliessen sollte; sondern das Gasgemenge besteht auf 11 Theile aus 5 Theilen Kohlenoxydgas und 6 Th. Kohlensäuregas. Dagegen aber ist das überdestillirte Wasser sauer und enthält Ameisensäure, gebildet aus den Bestandtheilen der Oxalsäure und des Krystallwassers. Von 12 Atomen Oxalsäure erhält man 1 Atom Ameisensäure. Zufolge dieser Betrachtungen sieht sich Gay-Lussac veranlaßt, die Oxalsäure nicht mehr zu den Pflanzensäuren, sondern zu den Säuren des Kohlenstoffs zu rechnen, und wählt dafür, als passendste Benennung, den Namen Unterkohlensäure. — Dieser Name möchte jedoch nicht anzunehmen sein; die Zusammensetzungsweise der Oxalsäure entspricht nicht der der Unterschwefelsäure, und außerdem zeigt das Räthselhafte in den starken Verwandtschaften der Oxalsäure, im Vergleich mit denen der Kohlensäure, so wie die vielen Säuren des Kohlenstoffs, die nach einer ganz andern Ordnung zusammengesetzt sind, als die derjenigen Radicale, die nicht als Bestandtheile in die Zusammensetzung der organischen Natur eingehen können, dafs hier die Analogie mangelt.

Oxalsaure  
Salze.

Döbereiner \*) hat gefunden, dafs zweifach oxalsaures Kali, wenn es so lange gelinde erhitzt wird, bis es in neutrales Salz verwandelt ist, eine sehr saure Flüssigkeit gibt, die aus Ameisensäure,

---

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831., Hl. 233., II. 90.

Wasser und einer Spur Oxalsäure besteht. Ferner hat er gezeigt, daß die Auflösungen mehrerer oxalsaurer Metalloxydsalze, welche durch Kochen nicht zersetzt werden, sich durch den Einfluß unmittelbaren Sonnenlichtes zersetzen. Hierher gehören Gemische löslicher Platin- oder Iridiumsalze mit Oxalsäure; es entwickelt sich Kohlensäuregas, und das Metall scheidet sich reducirt ab. Am interessantesten ist das Verhalten des oxalsauren Eisenoxyds. Bei einem geringen Säureüberschuß ist es bekanntlich löslich, während das Oxydulsalz höchst schwerlöslich ist. Wird eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd dem Sonnenlicht ausgesetzt, so fängt bald eine Gährung darin an, es entwickelt sich Kohlensäuregas unter Aufbrausen, die Flüssigkeit trübt sich, und es setzt sich oxalsaures Eisenoxydul in kleinen, gelben Krystallkörnern ab. Wenn das Salz gänzlich in Oxydulsalz verwandelt ist, hört die Gasentwicklung auf. Döbereiner hält es für möglich, daß man durch Zusatz von Oxalsäure und Einwirkung des Sonnenscheins, in einer Auflösung, welche Eisenoxyd enthält, die Menge der letzteren aus der Menge des sich entwickelnden Kohlensäuregases werde bestimmen können.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt Döbereiner, daß das oxalsaurer Eisenoxydul, welches nach seiner Analyse 2 Atome oder 20,16 Proc. Krystallwasser enthält, bei der trockenen Destillation zuerst dieses Wasser, und darauf nicht reines Kohlensäuregas, sondern ein Gemenge von 3 Th. Kohlensäuregas und 2 Th. Kohlenoxydgas liefert, und ungefähr 39 Proc. eines pyrophorischen Rückstandes hinterlasse, welcher bei seiner Verbrennung Kohlenensäure entwickle, und beim Glühen in dem Gefäße, worin er sich gebildet, Kohlensäuregas und ein Gemenge (Verbindung?) von metallischem Eisen und

Oxalsaures  
Eisenoxydul.

Eisenoxydul gebe. Demnach verhält sich das oxalsäure Eisenoxydul anders, als das Nickel- und Kobaltsalz, welche in Metall und Kohlensäure zerfallen. Unstreitig hätten die Zersetzungsproducte des Eisensalzes eine ausführlichere Untersuchung verdient, als Döbereiner darauf verwendet hat.

#### Weinsäure.

Braconnot \*) hat unter dem Namen einer isomerischen Modification der Weinsäure eine Substanz beschrieben, die erhalten wird, wenn man Weinsäure für sich in einer Retorte schmilzt, ohne dabei die Temperatur bis zur Zerstörung der Säure zu erhöhen. Es bleiben dann 0,91 vom Gewicht der Säure einer etwas aufgeblähten Masse zurück, die nach dem Erkalten gelb und wie Gummi durchsichtig ist, und sich, so lange sie warm ist, in haarfeine Fäden ziehen läßt. In der Luft wird sie feucht. Sie ist noch sauer, gibt aber mit den Basen Salze, die den weinsäuren Salzen nicht mehr ähnlich sind. Mit Kalk gibt sie ein gummiähnliches, nicht lösliches Salz, welches beim Behandeln mit warmem Wasser aufquillt und kleisterartig wird. Ebenso mit Talkerde. Mit Kali und Natron gibt sie ebenfalls gummiähnliche Salze. Aber unvollständig mit Kali gesättigt, gibt sie einen Niederschlag, der mit Natron Seignettesalz bildet.

Bei einer von mir begonnenen, aber nicht weiter fortgesetzten vergleichenden Untersuchung über das Verhalten der Weinsäure und der Traubensäure bei der trockenen Destillation, erhielt ich ganz denselben von Braconnot beschriebenen Körper, nur mit etwas anderen Eigenschaften, z. B. daß er in Wasser aufquoll, und es lange dauerte, bis er sich auflöste. Als er aber aufgelöst war und ich,

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 299.

zur Abscheidung der noch unveränderten Weinsäure, Kali in kleinen Antheilen nach einander zusetzte und den Weinstein herauskrystallisiren liefs, so fand ich nach einiger Zeit, da ich mich nicht unmittelbar sogleich damit hatte beschäftigen können, die Masse dem Ansehen nach gänzlich in Weinstein verwandelt. — Es ist möglich, dafs hier ein den Phosphorsäuren analoges Verhältnifs statt findet. Dagegen dürfte es wohl nicht als völlig analog mit dem Verhalten zwischen der Weinsäure und der Traubensäure betrachtet werden, und verdient von diesem Gesichtspunkte aus grofse Aufmerksamkeit.

Pfaff \*) hat gezeigt, dafs Aepfelsäure, zu welcher man eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak tropft, eine schön pistaziengrüne Flüssigkeit gibt, nicht unähnlich der, welche man mit arseniger Säure erhält, und dafs man, vermöge dieser Reaction, die Gegenwart der Aepfelsäure entdecken kann, wenn diese mit Oxal-, Wein-, Citronen-, Phosphor- und Schwefelsäure etc. vermischt ist. Das Kupferoxyd-Ammoniak mufs aber gerade bis zur Sättigung der Säure zugesetzt werden. Die grüne Farbe, welche das Zwiebeldecoct von Kupferoxyd-Ammoniak annimmt, rührt von den darin enthaltenen äpfelsauren Salzen her.

Reagens für  
Aepfelsäure.

Bei der Analyse der Galläpfelsäure, die ich vor längerer Zeit gemacht habe, wendete ich die Krystalle an, die man erhält, wenn die nach einer der gewöhnlichen Methoden dargestellte Säure sublimirt wird. Ich hielt sie für eine von allem anhängenden Gerbstoff gereinigte Säure, da der Rückstand im Sublimationsgefäfs einen Gerbstoffgehalt verrieth.

Galläpfel-  
säure.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., I. 357.



Braconnot \*) hat eine Vergleichung zwischen der sublimirten und der nicht sublimirten Säure angestellt, woraus zu folgen scheint, daß beide nicht derselbe Körper sind, und daß die sublimirte eine Brenzgalläpfelsäure ist. Er fand, daß wenn auch die angewendete Galläpfelsäure nicht die Leimauflösung fällt, dieselbe doch von dem bei der Sublimation bleibenden Rückstand gefällt wird, daß also die Bildung der Brenzsäure mit einer Bildung von Gerbstoff in Verbindung steht. Braconnot's sublimirte Säure röthete das Lackmuspapier, die meine that dieß nicht. Sie löst sich bei  $+13^{\circ}$  in  $2\frac{1}{4}$  Th. Wasser auf, während die Galläpfelsäure in ihrem reinen farblosen Zustand dazu 100 Th. braucht. Die Brenzsäure läßt sich nicht ohne Zersetzung umsublimiren. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich nach einigen Tagen von selbst. Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen beiden Säuren besteht jedoch darin, daß die Brenzsäure, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, augenblicklich zerstört wird, unter Abscheidung von freier Schwefelsäure, und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und einer braunen organischen Substanz, die, nach freiwilliger Verdunstung des Gemisches, sich mittelst Alkohols eisenfrei, aber schwefelsäurehaltig ausziehen läßt, und eine Art Gerbstoff ist, welcher die Leimsolution stark fällt. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul dagegen bringt die brenzliche Säure die gewöhnliche, schwarzblaue Reaction hervor. Dieß ist der Grund, warum, wenn nur sehr wenig von einem Eisenoxydsalz in die Auflösung der Säure getropft wird, diese Reaction ebenfalls entsteht, in Folge der Wirkung des unzerstörten

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 206.

Theiles der Säure auf das gebildete Oxydulsalz. Die Brenzsäure zersetzt im Augenblick salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul unter Reduction des Metalles. Gewöhnliche Galläpfelsäure gibt mit Eisenoxydsalzen Schwarzblau, fällt oder verändert die Oxydulsalze nicht, und wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt, woraus jedoch nach einiger Zeit das Silber metallisch niederfällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird rothgelb gefällt und wird allmählig schmutziggrün. Die Brenzsäure wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt oder zersetzt; die gewöhnliche färbt die Schwefelsäure purpurroth, kann aber durch Wasser niedergeschlagen werden. In der Wärme verwandelt die Schwefelsäure die letztere in Humus, aber nicht in Gerbstoff. Brenzgalläpfelsaure Thonerde ist ein in Wasser lösliches Salz, welches sich in der Wärme trübt und beim Erkalten wieder klärt; auch kann es krystallisirt erhalten werden. Galläpfelsaure Thonerde verhält sich ungefähr ebenso. Aus Brenzgalläpfelsäure und Gerbstoff läßt sich die gewöhnliche Galläpfelsäure nicht darstellen.

Braconnot \*) hat über die gelatinirende Substanz der Fruchtgeléen eine Untersuchung angestellt. Pectin und Gallertsäure. Nach der Entdeckung der Gallertsäure hielt man jene Substanz für diese Säure. Nun aber hat er gefunden, daß sie nicht Gallertsäure, sondern eine eigene, nicht saure Substanz ist, die er Pectin nennt (von πηκτις, Coagulum), und die bei der geringsten Behandlung mit Alkali (Ammoniak ausgenommen) in Gallertsäure verwandelt wird. Dabei der Bereitung dieser Säure Alkali angewendet wird, so sieht es aus, als wäre sie stets ein Pro-

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII, 266.

duct der Bereitungsmethode; Braconnot glaubt jedoch, daß sie zuweilen schon in der Pflanze selbst gebildet enthalten sei, und hat angeblich gallertsaurer Kalk in verschiedenen Rinden, und gallertsaurer Kali in *Ballota nigra* und *foetida* gefunden.

Das Pectin ist, nebst Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenleim, in dem Saft fleischiger Früchte aufgelöst enthalten. Wird der ausgepresste Saft filtrirt und mit Alkohol vermischt, so fällt das Pectin nieder, entweder sogleich, oder es gelatinirt der Saft, wenn der Alkoholzusatz zu geringe war, nach einem oder zwei Tagen; man bringt es auf das Filtrum, wäscht es mit verdünntem Alkohol aus und trocknet es. Es ist dann halbdurchscheinend und sieht wie Hausenblase aus. Es hat keinen oder nur einen faden Geschmack. Es röthet nicht Lackmuspapier, und leimt nicht wie arabisches Gummi. Bei der trockenen Destillation gibt es die gewöhnlichen ammoniakfreien Producte, und hinterläßt eine Kohle, welche beim Verbrennen eine Asche gibt, die aus einem Gemenge von kohlensaurem mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk und etwas Eisen-oxyd besteht. (Dabei kann man fragen, als was war der kohlensaure Kalk im Pectin enthalten; hatte er Theil daran, daß das Pectin nicht sauer reagirte?) In Wasser quillt es auf. Mit 100 Theilen Wassers gibt es einen Kleister, mit noch mehr Wasser eine gelatinöse Flüssigkeit. In kochendem Wasser quillt es nicht so gut, wie in kaltem. Enthält das Wasser ein wenig Alkohol, so löst es im Kochen ein wenig Pectin auf, welches beim Erkalten niederfällt. In mehreren dieser Eigenschaften gleicht es dem Pflanzenschleim; mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und Spuren von Welter's Bitter. Seine gelatinirende Auflösung in Wasser wird von

Säuren nicht coagulirt. Wird sie aber mit Salzsäure erhitzt, so wird das Gemische roth, und es bildet sich eine in Ammoniak unlösliche rothfleckige Substanz. Wird Pectin mit kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk versetzt, so entsteht ein gallertsäures Salz. Von Ammoniak wird es nicht verändert. Kohlensäures Kali erzeugt damit Gallertsäure; kohlensäures Natron aber nicht. Einkochen mit reiner Talkerde zur Trockne scheint ebenfalls Gallertsäure hervorzubringen. Die wässrige Lösung des Pectins wird von den Baryt-, Strontian- und Beryllerdesalzen, so wie von den Salzen von Quecksilberoxydul, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxyd gefällt oder coagulirt. Sie wird nicht coagulirt von den Kalk- und Thonerdesalzen, von den Chloriden, von Platin und Quecksilber, von salpetersaurem Silberoxyd, von den Salzen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, von Brechweinstein, von kieselensaurem oder chromsaurem Kali, und nicht vom Gerbstoff.

Diese Untersuchung läßt inzwischen noch viel zu wünschen übrig, in Betreff des Verhältnisses, in dem Pectin und Gallertsäure zu einander stehen; vielleicht ist das Pectin nur ein saures Salz von Gallertsäure mit Kalk, oder noch einer andern Basis. Braconnot hat den im Saft befindlichen Pflanzenleim untersucht, da er aber dabei nicht berücksichtigte, denselben mit den Verbindungen der bekannten Pflanzenleimarten mit Pflanzensäuren zu vergleichen, sondern ihn als einen eigenthümlichen animalisch-vegetabilischen Körper betrachtete, so hat diese Untersuchung keine entscheidende Resultate gegeben. Er hat zu zeigen gesucht, daß diese Fruchtsäfte nicht gähren, ohne Pflanzenleim und Pectin zugleich zu enthalten, und daß keine dieser Substan-

zen für sich in einer Zuckerlösung Gährung zu veranlassen vermag, während sie zusammen dieselbe sehr schnell bewirken, und wobei das Pectin zerstört wird. Ausgegohrner Johannisbeersaft erregt keine Gährung. Aber die gegohrne Flüssigkeit bekommt in der Luft eine Haut, die abgenommen werden kann und wie die beste Hefe wirkt.

Kaffesäure u.  
Kaffegerbstoff.

In dem Kaffe hat Pfaff \*) eine eigene Säure, begleitet von einem eigenen Gerbstoff, gefunden. Bekanntlich hatte Runge früher gefunden, daß ein Kaffeaufguss von Bleizucker, und wenn dies aufgehört hat, von Bleiessig gefällt wird, in welchen Niederschlägen Runge eigene, dem Gerbstoff ähnliche Säuren fand. Pfaff hat dieses Verhalten näher untersucht, und hat eine eigene Säure, von ihm Kaffesäure genannt, entdeckt. Man kocht zerstoßene frische Kaffeebohnen mit Wasser, filtrirt und fällt das Decoct mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Nachdem der Niederschlag abgeschieden ist, wird die Flüssigkeit mit Bleiessig ausgefällt, und dieser Niederschlag besonders genommen. Der erste enthält viel Kaffesäure mit weniger Gerbstoff, und der letztere meist Gerbstoff und wenig Säure, beide mit Bleioxyd verbunden.

Diese Niederschläge werden gut ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf die entstandene Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Vermischt man sie nun mit einem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich, besonders aus dem zuerst erhaltenen Niederschlag, eine voluminöse, pulverförmige Masse in Menge ab, die mit Alkohol ausgewaschen und getrock-

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., II. 31.

trocknet wird. Sie stellt alsdann ein feines, weißes Mehl dar, welches Kaffesäure ist, verunreinigt durch etwas kaffesaure Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd. Durch Auflösung in kochendem Wasser kann sie von diesen befreit werden, indem dabei diese Substanzen, in basische Salze verwandelt, als ein grünliches Pulver zurückbleiben. Pfaff gibt nicht an, wie sich diese Lösung beim Abdampfen verhält, oder wie sie schmeckt; er sagt aber, daß sie Lackmuspapier stark röthe. Er führt übrigens an, daß er die Basen auch durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Ausziehung der Kaffesäure mit Alkohol entfernt habe, indem dabei die schwefelsauren Salze ungelöst bleiben. Wie einem Ueberschuß von Schwefelsäure vorgebeugt wurde, ist nicht angegeben. Die Alkoholsolution hinterließ beim Verdunsten die Kaffesäure in durchscheinenden, schwach braungefärbten Blättern. Der Hauptcharakter dieser Säure ist, daß sie, wenn sie sich zufolge einer gelinde erhöhten Temperatur zersetzt, den eigenthümlichen aromatischen Geruch des gebrannten Kaffee's verbreitet, den Schrader durch Erhitzen der einzelnen Bestandtheile des Kaffee's vergebens hervorzubringen suchte. Sie bläht sich dabei nicht auf, und hinterläßt beim Verbrennen keine Asche. — Die Auflösung dieser Säure zersetzt sich leicht und wird braun; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden ebenfalls braun, krystallisiren nicht, sondern trocknen zu hornartigen Massen ein. Baryt- und Kalkwasser bewirken darin gelbliche, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Eisenoxydsalze werden von Kaffesäure nicht verändert. Sie fällt die Eiweißlösung, aber der Niederschlag wird nicht grün. Pfaff fand diese Säure aus Kohlenstoff 29,1, Wasserstoff 6,9, Sauerstoff 6,4 zusammengesetzt. Er gibt an, daß sie beim Erhitzen

23 Proc. Wasser abgeben könne, man findet nicht bestimmt, ob die Analyse mit der Säure gemacht wurde, bevor oder nachdem sie ihr Wasser verlor, auch ist ihre Sättigungscapacität nicht bestimmt.

Der Kaffeegerbstoff bleibt bei der Fällung der Kaffesäure im Alkohol aufgelöst, und wird nach dem Verdunsten der Flüssigkeit als eine extraktartige Masse erhalten. 6 Pfund Kaffeebohnen geben 4 Unzen. Er ist braun und schmeckt zugleich bitter und zusammenziehend, ohne alle Bitterkeit; unlöslich in Wasser, und in wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen, auch in Aether. Eisensalze färbt er grün, mit Kupfersalzen gibt er einen schön purpurrothgrünen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Weinsaures Antimonoxydkali wird davon nicht gefällt, auch nicht die Leimauflösung, wohl aber Silberweiß, wobei die überstehende Flüssigkeit allmählich grün wird. Mit den Alkalien gibt er nicht krystallisirbare, in Alkohol nicht lösliche Verbindungen. Mit den alkalischen Erden gibt er gelbbraune, unlösliche Verbindungen. Von Salpetersäure wird er in Gerbstoff verwandelt.

Säure in  
Fumaria officinalis,

Winkler \*) hat in einem alten Extracte von *Fumaria officinalis* eine körnige Krystallisation eines schwerlöslichen Kalksalzes gefunden, welches nach Abwaschung des Extracts mit kaltem Wasser in seinem 30fachen Gewicht kochenden Wasser aufgelöst und mit 0,55 seines Gewichts krystallinischer Oxalsäure zersetzt wurde, wodurch oxalsaurer Kalk und eine saure Flüssigkeit entstand, aus welcher sich nach dem Einkochen eine braune Krystallisation von feinen Nadeln absetzte, die durch Sublimation schneeweiß erhalten wurden. Diese Sa-

\*) Buchner's Repertorium, XXXIX. 48.

die Winkler *Fumariasäure* nennt, ist geruchlos, in der Luft unveränderlich und von rein saurem Geschmack. Sie sublimirt sich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe reizen stark die Augen, und condensiren sich theils in langen Nadeln, theils in Flokken. Die reine Säure hinterließ keinen Rückstand. Sie läßt sich entzünden und verbrennt mit blaßblauer Flamme. In Wasser ist sie nicht besonders leicht löslich; sie braucht davon doppelt so viel, als ein gleiches Gewicht Bernsteinsäure. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird sie in Menge aufgelöst, und krystallisirt daraus beim Verdunsten. Von concentrirter Salpetersäure und von kalter Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie krystallisirende Salze. Diese Salze fällen die neutralen Auflösungen von Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag ist etwas löslich und zeigt sich anfänglich nicht. Der Kupferniederschlag ist hellblau. Er möchte sich zur Abscheidung der Säure aus dem ersten Extract eignen: Es wollte übrigens nicht glücken, diese Säure aus dem im frischen Extract gebildeten pulverförmigen Absatz abzuscheiden. Es ist zu erinnern, daß diese Säure bereits von Peschier gefunden zu sein scheint. (Jahresb. 1832, p. 232).

Im Samen Cinae hat Kahler \*) eine eigene Säure in Samen Cinae. krystallisirende Säure gefunden. Sie gibt mit Kali ein krystallisirendes Salz. Sie ist im Aetherextract von Sem. Cinae enthalten, und läßt sich mit Wasser daraus ausziehen.

Ein Theil der vegetabilischen Salzbasen, von denen Liebig die im vorigen Jahresb., p. 228., an- *Vegetabilische Salzbasen.*

\*) Brandes Archiv, XXXV. 218.



Erneuerte  
Analysen.

geführten umsichtsvollen Analysen angestellt hat, sind von Neuem von Henry und Plisson\*) analysirt worden, mit folgenden Resultaten:

	Morphin.	Chinin.	Cinchonin.	Strychnin.	Brucin.
Kohlenstoff	70,52	74,55	78,88	76,40	70,48
Wasserstoff	7,99	8,43	8,88	7,88	7,81
Stickstoff	4,79	8,30	9,35	7,50	6,79
Sauerstoff	16,70	8,72	2,89	8,22	14,92

Bei Vergleichung derselben mit denen von Liebig findet man sie in mehreren Punkten wesentlich davon abweichend.

Brande\*\*) hat das Verhalten der vegetabilischen Salzbasen in der electrischen Säule untersucht. Er fand, daß sie für sich nicht zersetzt werden, und im Quecksilber, als negative Leiter, nichts absetzen. Ihre Salze werden, wie andere Salze, in Säure und Basis zersetzt, doch ist dieß nicht so ausgezeichnet, daß man sich in gerichtlich-medicinischen Untersuchungen der electrischen Säule zu ihrer Entdeckung oder Abscheidung bedienen könnte.

Morphin und  
Narcotin.

Duflos\*\*\*) hat bemerkt, daß zweifach kohlensaures Kali aus der Opiumauflösung das Narcotin, und nicht das Morphin fällt, und hat hierauf eine Bereitungsmethode beider gegründet. Das Morphin wird folgendermaßen erhalten: 4 Pfund in kleine Stücke zerschnittenes Opium werden 3 Mal nach einander mit hinreichend kaltem Wasser macerirt, und der Rückstand ausgepreßt. Die erhaltene Lösung wird filtrirt, und alsdann  $\frac{1}{2}$  Pfund zweifach kohlensaures Kali ohne Hülfe von Wärme darin aufgelöst. Der dabei gebildete Niederschlag wird

\*) Journ. de Pharm. XVII. 453.

\*\*) Journ. of the Royal Institution, I. 250.

\*\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 105 u. 217.

abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit hierauf so lange gekocht, bis alles Kalisalz in neutrales Salz verwandelt ist. Die Flüssigkeit läßt man alsdann 24 Stunden lang ruhig stehen, während dessen das Morphin in schmutzig weissen Krystallen herauskrystallisirt, die man mit heißem Wasser abwäscht. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt; man vermischt die Auflösung mit Alkohol, so daß alles zusammen 9 Pfund ausmacht, und schlägt mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschuß nieder. Nach 24 Stunden hat sich alles Morphin in Krystallen abgesetzt, die man nochmals derselben Operation unterwirft, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Es beträgt 4 Unzen. Aus den spirituösen Flüssigkeiten, die man mit einer Säure genau neutralisirt und zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt, setzt sich dann noch ein wenig Morphin ab.

Nach Duflos braucht das Morphin ungefähr 400 Th. kochendheissen, und 1000 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Ferner fand er, daß 100 Th. Weingeist von 0,83 im Kochen 7,5 Th. Morphin auflösen, wovon beim Erkalten wieder 2,5 herauskrystallisiren. Es ist in Aether unlöslich. Er fand, daß eine kalte Auflösung von Morphin in Wasser augenblicklich in Goldchlorid-Auflösung eine blaue Farbe hervorbringt, die sich noch nach 24 Stunden erhielt. In Eisenchlorid dagegen brachte sie keine Farbenänderung hervor, es fiel nur nach einiger Zeit etwas Eisenoxyd nieder. Dagegen aber gab die Lösung in Alkohol, zu Eisenchlorid gemischt, Blau. Der Unterschied in dem Verhalten dieser beiden Auflösungen liegt nur darin, daß die wässrige Lösung zu wenig Morphin enthält, um die Reaction hervorzu bringen. Kaustisches Ammoniak von 0,97 spec. Gewicht löste  $\frac{1}{117}$  seines Gewichts Morphin auf, wel-

ches beim Verdunsten wieder krystallisierte. Von kaus-  
tischem Kali wird es in Menge aufgelöst, die Lö-  
sung färbt sich braun und wird immer dunkler. Con-  
centrirte Schwefelsäure löst es schnell und ohne Farbe  
auf. Im Uebrigen bemerkt er, dass die neutralen  
Morphinsalze von zweifach kohlensauren Alkalien ge-  
fällt werden, was nicht der Fall sein soll, wenn  
sie, wie in der Opiuminfusion, freie Säure enthalten.

Das Narcotin erhält man aus dem mit Wasser  
ausgezogenen Opium, so wie aus dem mit zweifach  
kohlensaurem Kali gebildeten Niederschlag, wenn  
diese mit Alkohol von 80 Proc. so lange ausgezo-  
gen werden, als sich noch etwas auflöst, worauf  
man  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{2}{3}$  vom Alkohol abdestillirt und den noch  
kochendheissen Rückstand auf ein flaches Gefäß aus-  
gießt. Nach 24 Stunden hat sich daraus das Nar-  
cotin abgesetzt, welches man mit kaltem Spiritus ab-  
wäscht und zum Umkrystallisiren in kochendem Al-  
kohol auflöst.

Das Narcotin ist in kochendem Wasser ganz  
unlöslich. 100 Th. 85procentiger Alkohol lösen im  
Kochen 5 Th. auf, wovon 4 Th. beim Erkalten her-  
auskrystallisiren. 100 Th. Aether von 0,735 lösen  
im Kochen 2,1 Th. Narcotin auf, wovon wieder 1,33  
beim Erkalten herauskrystallisiren. Von kaus-  
tischem Ammoniak oder Kali wird es nicht aufgelöst. Con-  
centrirte Schwefelsäure löst dasselbe leicht auf und  
färbt sich dadurch schön roth. Diese Lösung wird  
nicht von Wasser gefällt; das Narcotin ist dabei  
zerstört worden. In verdünnter Säure aufgelöst, zur  
Trockne verdunstet und gelinde erhitzt, wird die  
Masse grün. Eine gesättigte Lösung von Narcotin  
in einer verdünnten Säure gibt in Goldchlorid einen  
hellgelben, nach einiger Zeit grün werdenden Nieder-  
schlag; in Platinchlorid einen käseigen, hellgelben, in

überschüssiger Säure löslichen, und in Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, von welchem letzteren Duflos angibt, das es nur Narcotin sei. Von Galläpfelinfusion wird es stark gefällt. Auch von zweifach kohlensaurem Kali, aber nicht so vollständig, das nicht beim Erhitzen der gefällten Lösung von Neuem ein kleiner Niederschlag entstände.

Ob das Narcotin die Eigenschaften einer Basis habe oder nicht, darüber sind die Meinungen getheilt gewesen. Mehrere Verfasser haben sie gänzlich geläugnet. Durch einige Versuche von Robiquet \*) werden sie jedoch unzweifelhaft dargelegt. Er leitete Salzsäuregas über kaltes Narcotin; das Gas wurde unter Wärmeentwicklung absorbirt, und es entstand ein trocknes, salzsaures Narcotin, das zwar auf freie Säure reagierte, aber nicht sauer schmeckte. Es konnte in Wasser aufgelöst und im Wasserbade zur Trockne verdunstet werden, ohne die Säure zu verlieren. Dasselbe war der Fall, als liquide Salzsäure mit Narcotin gesättigt wurde. 1 Th. concentrirte Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, löste 8 Th. Narcotin auf. Die Verbindung hatte allen sauren Geschmack verloren, und erhielt sich unverändert, als das Wasser durch Verdunsten vermindert wurde. Die Essigsäure dagegen kann sich nicht in Verbindung mit Narcotin erhalten. Sie löst es zwar auf, aber beim Verdunsten geht die Säure weg und das Narcotin krystallisirt. Schwefelsaures und salzsaures Narcotin werden durch Eintrocknen gummiartig, und sind nachher in Wasser wieder vollständig löslich.

Duflos \*\*) hat ferner Mehreres über die Be- Strychnin u.  
Brucin.

\*) Journ. de Pharm. XVII. 673.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 68.

reinigung des Strychnins und Brucins aus Krähen- über ihre Scheidung und ihr übriges Verhalten gegeben, worüber das Einzelne in seiner Ab- lung nachzusehen ist. Er findet einen 70proc- gen Alkohol als das beste Lösungsmittel für Stry- nin; derselbe nimmt 0,05 seines Gewichtes da- auf. Das Brucin scheidet er davon durch An- chung des Strychnins zuerst mit wasserfreiem Al- hol, welcher das meiste Brucin aufnimmt, und- auf durch Kochen mit Wasser, bis die erka- Flüssigkeit von einigen Tropfen rauchender S- tersäure nicht mehr braun gefärbt wird. Die- Reaction ist so empfindlich, daß sie noch ent- wenn die Flüssigkeit nur  $\frac{1}{10000}$  ihres Gewichts Br- cin enthält.

Robiquet \*) gibt an, das Strychnin kö- sich mit Kalkerde verbinden und bilde damit bi- biegsame, feine Krystallfasern. Diese Angabe m- jedoch einer genaueren Prüfung bedürfen.

Liebig \*\*) hat das schwefelsaure Stry- untersucht, und hat gefunden, daß es wasser- erhalten werden kann, so daß also die im vor- Jahresbericht, p. 232., geäußerte Vermuthung, die Sauerstoffsalze der vegetabilischen Salzb- Atome Wasser enthalten, kein allgemein gelte- Gesetz zu sein scheint. In lufttrocknem schw- sauren Brucin fand er 10,2 Proc. Wasser, d- Atome, in dem in der Wärme getrockneten d- gen nur 5,32 Proc. oder 2 Atome.

Chinin und  
Cinchonin.

Duflos \*\*\*) gibt über das Chinin und Cin- chonin einige Berichtigungen und Zusätze zu

\*) Journ. de Pharm. XVII. 102.

\*\*) Poggend. Annalen, XXI. 487.

\*\*\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 304.

Angaben über ihr Verhalten an. Das Chinin schmilzt bei  $+120^{\circ}$  und verliert dabei  $4\frac{1}{2}$  Proc. Wasser. Alkohol von 90 Proc. löst im Kochen ungefähr sein halbes Gewicht davon auf und setzt beim Erkalten nichts ab. Die klebrige Masse, die sich angeblich beim Erkalten absetzen soll, ist ein unreines Gemenge der beiden Basen mit einer harzigen Substanz (d. i. Sertürner's Chinoiden). Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirt das Chinin in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen. Von kaustischem Alkali wird es nicht aufgelöst, es vermindert vielmehr das Lösungsvermögen des Wassers.

Das Cinchonin schmilzt bei  $+165^{\circ}$ , ohne sich zu färben oder zu zersetzen, verliert dabei nichts an Gewicht, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Beim Schmelzen sublimirt sich etwas davon in benzoësäureähnlichen Krystallen; erst bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von kaustischen Alkalien und deren zweifach kohlensauren Salzen wird es aufgelöst.

Zur Prüfung der Chinarinde bedient sich Duflos eines Verfahrens, welches mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Er zieht z. B. 1 Drachme fein gepulverte Chinarinde mit 1 Unze Wasser und  $\frac{1}{2}$  Drachme concentrirter Essigsäure aus, entweder in einer Extractionspresse, oder durch einige Minuten langes Kochen; nachdem dieß mit neuer Flüssigkeit nochmals wiederholt worden ist, wird filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und, wenn die Masse noch sauer ist, diese wieder aufgelöst und nochmals abgedampft, so daß alle Essigsäure weggeht. Der Rückstand wird hierauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Auflösung durch Blutlaugenkohle filtrirt, wodurch sie farblos wird,

Pers., welche man zuweilen in den Apotheken unter dem Namen *Radix kristolochae fabaceae* findet.

Atropin und  
Hyoscyamin.

Nach Brandes's \*) Angabe erhält man durch Destillation der *Folia belladonnae* oder *Hyoscyami* mit Wasser und Kalkhydrat ein Destillat, welches, außer dem Geruch nach Ammoniak, den eigenen narkotischen Geruch der Pflanze besitzt. Durch Sättigung mit Salzsäure verschwindet aller Geruch. Nachdem man die gesättigte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft hat, behandelt man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, wobei der Salmiak ungelöst bleibt; die Alkohollösung gibt beim Abdampfen einen gelben, zähen Rückstand, den man mit etwas Wasser und Kalkhydrat destillirt. Das Destillat reagirt alkalisch und besitzt in hohem Grade den Geruch der frischen Pflanze; es ist giftig, zersetzt sich aber leicht durch Einwirkung der Luft, so daß die anfangs wasserklare Flüssigkeit sich bald braun zu färben anfängt.

Coniin.

Der bisher vergebens gesuchte giftige Stoff in *Conium maculatum* ist nun von Geiger entdeckt worden \*\*); er ist eine flüchtige Salzbasis, analog der im Taback. Geiger nennt ihn Coniin. Er findet sich in der größten Menge in den reifen und den unreifen Samen und den Blüthentheilen; auch in den frischen Pflanzen ist er enthalten, die jedoch beim Trocknen den größten Theil davon verlieren, während er sich in den Samen ziemlich wohl erhält. 6 Pfund frischer oder 9 Pfund trockner Samen geben nahe eine Unze, während man von 100 Pfund frischer Pflanze kaum 1 Drachme bekommt. — Das

---

\*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 118.

\*\*) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 72. 259, und XXXVI. 159.

Coniin wird am besten auf folgende Weise dargestellt: Der reife oder unreife Samen, und die Theile, worauf er sitzt, werden so lange mit Wasser und kohlensaurem Kali, welches mit Kalkhydrat vermischt ist, destillirt, als noch das Wasser riechend übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, bevor es sich noch hat färben können. Ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches kein Coniin enthält, wird abgeschieden. Die Lösung wird bei gelinder Wärme zur Syrupsdicke abgedampft, wobei sie sich braun färbt. Dieser Rückstand, welcher schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Coniin, und Producte von der durch den Einfluss der Luft bewirkten Zersetzung des letzteren Salzes enthält, wird mit einem Gemische von 3 Th. wasserfreien Alkohol und 1 Th. Aether behandelt, welches das schwefelsaure Coniin auflöst und das Ammoniaksalz zurücklässt. Das Lösungsmittel wird abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser vermischt, worauf man ihn im Wasserbade eindampft, bis aller Alkohol verdunstet ist und die Masse nach Conium zu riechen anfängt. Die syrupdicke Masse wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat vermischt, und in einem Bade von Chlorcalciumlösung das Coniin abdestillirt. Zuerst geht eine dünne Flüssigkeit über, die eine Lösung von Coniin in Alkohol ist. Sobald sich diese zu trüben anfängt, wird die Vorlage gewechselt; sie muss vollkommen trocken und künstlich abgekühlt sein. Das nun Uebergehende theilt sich in zwei Schichten. Die obere ist ölarartig und besteht aus Coniin, welches Wasser aufgelöst enthält; die untere ist eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser. Nachdem die Masse in der Retorte fast trocken geworden ist, wird wieder Wasser und etwas Kalihydrat zugesetzt, und von Neuem destil-



lirt, auf welche Weise man die Destillation noch mehrere Male zu wiederholen haben kann, die alle Coniin übergegangen ist.

Der ölige Theil davon wird alsdann in einer andern Retorte so lange mit Chlorcalcium versetzt, als man dieses erweichen und aufgelöst werden sieht, worauf man destillirt. Nun geht das Coniin wasserfrei und farblos über. Dabei entwickelt sich viel Ammoniak von zersetztem Coniin, welches eine braune, harzige Masse zurückläßt. Um es vom Ammoniak zu befreien, kann es nochmals für sich destillirt werden, wobei jedoch stets wieder etwas zersetzt wird. In luftleeren Gefäßen destillirt es ganz unverändert über.

Das Coniin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die auf Papier einen verschwindenden Festschleim macht. Es hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ekelhaften Geruch, der in der Entfernung eine Aehnlichkeit mit dem von Rattenurin hat und dem vom Conium gleicht, in der Nähe aber anders ist, die Augen zum Thränen reizt und Schwindel verursacht. Es hat einen scharfen, tabackartigen Geschmack. Es ist sehr giftig und bedeutend mehr als seine Salze. Es bewirkt Erweiterung der Pupille. Sein spec. Gewicht ist 0,89. Es siedet bei  $+150^{\circ}$ , und destillirt dem größten Theil nach unzersetzt über. In Wasserdämpfen verflüchtigt es sich noch leichter. Es brennt wie ein flüchtiges Oel. Auf Reactionspapier wirkt das wasserfreie Coniin nicht, sobald es mit Wasser hinzukommt, reagirt es alkalisch, selbst auf Rhabarberpapier. Zu Wasser zeigt das Coniin ein ganz eigenthümliches Verhalten. Bei  $+15^{\circ}$  nimmt es ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren, ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser auf, und um so mehr davon, je niedriger die Temperatur ist, so daß es

bei  $-5^{\circ}$  mehr als das gleiche Gewicht aufnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur scheidet sich in gleichem Grade das Wasser wieder ab, so daß ein wasserhaltiges Coniin stets durch Erwärmen, selbst schon durch Erwärmen mit der Hand, getrübt, und beim Abkühlen wieder klar wird. Dagegen, um sich in Wasser aufzulösen, braucht 1 Th. Coniin 100 Th. Wassers. Mit wasserfreiem Alkohol vermischt es sich nach allen Verhältnissen, und seine Löslichkeit in Wasser wird durch Alkohol in dem Grade vermehrt, daß 1 Th. Coniin, in 4 Th. Alkohol gelöst, von Wasser nicht mehr getrübt wird. In Aether, Terpenthinöl und Mandelöl ist das Coniin leicht löslich. Es läßt sich unverändert aufbewahren bei abgehaltenem Luftzutritt; von der Luft aber wird es allmählig zersetzt, es entbindet sich Ammoniak, und es bildet sich eine braune, harzähnliche, nicht giftige Substanz, aus welcher sich durch Zusatz von Ammoniak kein Coniin wieder herstellen läßt. Von kaustischen Alkalien wird es nicht zersetzt. Mit Säuren bildet es Salze, die nicht zum Krystallisiren geneigt zu sein scheinen, und die durch den Zutritt der Luft gerade wie das freie Coniin zersetzt werden. Nach Versuchen, die jedoch Geiger nicht für zuverlässig genug hält; wäre sein Atomgewicht 1406,25 \*).

Liebig hat gezeigt, daß das Coniin, unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure zusammengestellt, bald alles freie Ammoniak verliert, und daß es nach längerer Zeit endlich selbst verdunstet und sich mit der Schwefelsäure verbindet. Liebig stellte unter die Glocke der Luftpumpe zwei Uhrgläser, das eine mit

---

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 161.

rauchender Salzsäure, das andere mit ammoniakfreiem Coniin. Nach kurzer Zeit hatten sie sich einander gesättigt und in beiden Gläsern ein großblättriges, krystallisirtes, farbloses Salz hervorgebracht, welches in der Luft schnell zerfloß; aber durch Verdunsten in der Wärme wieder blättrig krystallisirt erhalten werden konnte, wobei es jedoch zuerst purpurfarben, dann indigblau und zuletzt braun wurde. Liebig fand das Coniin zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	66,913	Atome	12
Wasserstoff	12,000	—	28
Stickstoff	12,805	—	2
Sauerstoff	8,282	—	1.

Hiernach berechnet, wird sein Atomgewicht 1369,986, was mit dem von Geiger gefundenen nahe übereinstimmt.

Das braune Harz, welches sich bei der Zersetzung des Coniins durch Einfluß der Luft erzeugt, besitzt, nach der Lösung in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser, folgende Eigenschaften: Es ist schwarz oder schwarzbraun, schmeckt bitter, aber nicht scharf, behält lange das Wasser, und bleibt dadurch weich, erhärtet aber nach völligem Austrocknen. Es behält hartnäckig etwas Coniin zurück und riecht darnach. Es ist leicht schmelzbar und leicht entzündlich; sinkt in Wasser unter. Damit gekocht, schwimmt es darauf, verbindet sich mit etwas Wasser, wird zähe und halbflüssig. Es ist ein wenig in Wasser löslich, ungefähr 1 Theil in 720 Theilen. In Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol reagiren alkalisch, ob von Ammoniak, oder von Coniin, oder zufolge eigener basischer Eigenschaften, ist nicht bestimmt. Es wird von Säuren gelöst, wel-

welche Lösungen durch Einfluss der Luft noch ferner verändert werden.

Oppermann \*) hat das Pikrotoxin analysirt, Pikrotoxin.  
und aus 61,53065 Kohlenstoff, 6,22160 Wasserstoff und 32,24775 Sauerstoff, ohne Stickstoff, zusammengesetzt gefunden. Diese Verhältnisse stimmen mit der Formel  $C^5H^6O^2$  überein. Die Abwesenheit des Stickstoffs scheint das Pikrotoxin ganz sicher aus der Klasse der vegetabilischen Salzbasen auszuschliessen.

Trommsdorff \*\*) hat das Guaranin unter- Guaranin.  
sucht und einen Theil seiner Eigenschaften, so wie seine Sublimirbarkeit bestätigt. Als die Dämpfe von Guaranin durch eine glühende Röhre geleitet wurden, fand sich in den Zersetzungsproducten Ammoniak, zum Beweis, dass es in seiner Zusammensetzung Stickstoff enthält. Es ist in 6 Th. kochenden Wassers löslich; die Lösung gesteht zu einer weissen, krystallinischen Masse. Alkalische Reaction war bei demselben nicht zu entdecken, weder auf Lackmus, Curcuma, Fernambuck, noch Rhabarber. Von kaltem wasserfreien oder wasserhaltigen Alkohol wird es schwer aufgelöst, leicht von kochendem. Ebenso verhält es sich zu Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefelsäure löst es auf, ohne sich zu färben, und Wasser fällt es daraus nicht wieder. Essigsäure löst es auf, kann aber vollständig davon abgedunstet werden. Aus einer gesättigten warmen Lösung in Salzsäure krystallisirt reines Guaranin. Hieraus schliesst Trommsdorff, dass dieser Körper keine basischen Eigenschaften habe. Dieser

\*) Poggend. Annal. XXIII. 445.

\*\*) Trommsdorff's Neues Journal der Pharmacie, XXIII. 1. 23.

Schluss kann richtig sein; da aber dieser Käs-  
 Stickstoff enthält, von Galläpfelinfusion gefällt wird,  
 da seine wässrige Auflösung aus Goldchlorid eine  
 weißgelbe, käsige Masse in Menge fällt, und in sal-  
 petersaurem Silberoxyd einen weissen, im Licht  
 purblau werdenden, und in salpetersaurem Quecksilber-  
 silberoxydul einen weissen Niederschlag gibt, so ist  
 vielleicht die Frage in Betreff der basischen Eigen-  
 schaften des Guaranins zu noch bestimmteren Be-  
 raten gebracht zu werden verdient. Trommsdorff  
 hat ausserdem das Guarana analysirt und darin  
 gefunden 0,34 Pflanzenfaser, 0,16 Gummi und Stärke,  
 0,035 grünes fettes Oel, 0,025 Verbindung von Eisen  
 und Oel, 0,40 eisengrünenden Gerbstoff und  
 Guaranin.

*Indifferente  
 Pflanzen-  
 stoffe.  
 Zucker.*

Becquerel \*) hat das Verhalten des Zuckers  
 in der electricen Säule untersucht. Er hatte eine  
 Zuckerauflösung mit Kalkhydrat gesättigt, und setzte  
 dieselbe der zersetzenden Wirkung der electricen  
 Säule aus. Dabei erhielt er auf dem positiven Pol  
 Krystalle von kohlensaurem Kalk, von der pag. 171  
 erwähnten Art, und zuletzt verschwanden diese, so  
 dass der Zucker war in Kohlensäure und Essigsäure zer-  
 setzt, die sich, mit Kalk gesättigt, in der Flüssigkeit  
 fand. Darauf versuchte er eine ähnliche Zersetzung  
 des Zuckers, ohne Electricität zu bewirken, auf  
 die Art, dass er Zucker in Wasser löste, und mit  
 Kalihydrat und dann frisch bereitetes, noch  
 feuchtes Kupferoxydhydrat hinzusetzte. Es ergab sich  
 dass der Zucker, mit Hülfe des Kalihydrats, einen  
 Theil des Hydrats zu einer blauen Flüssigkeit über-  
 wandelte. Mit Gummi dagegen fand dieß nicht statt; statt  
 dessen verband sich dieses mit dem Kupferoxydhydrat.

*Trennung von  
 Gummi und  
 Zucker.*

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 5.

zu einer in Wasser unlöslichen, weissen Masse. Auf diese Weise behandelte er ferner Leinsamen-Decoct, und fand, dafs, nachdem der Pflanzenschleim und das Gummi vom Kupferoxydhydrat gefällt waren, eine blaue Auflösung blieb, welche die Gegenwart von Zucker anzuzeigen schien. Es ist wohl möglich, dafs, wenn man gewifs weifs, welche andere Substanzen noch als Gummi auf diese Weise gefällt werden, und welche andere noch als Zucker eine blaue Auflösung geben, diese Thatsache entweder als Reactions-, oder selbst als Scheidungsmittel anwendbar werden kann.

Als die Zuckerauflösung mit den Hydraten von Kali und Kupferoxyd gekocht wurde, so wurde sie zersetzt und das Kupferoxyd schlug sich als Kupferoxydul nieder (Becquerel hält es für eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kali), das Kali wurde kohlensauer und der Zucker zersetzt. Betrug die Menge des Hydrats ungefähr das 5fache von der des Zuckers, und wurde während des Kochens so lange Kupferoxydhydrat zugesetzt, als noch zersetzt wurde, so wurde der Zucker vollständig zerstört. Es bildete sich kein Alkohol, das Kali aber war mit Kohlensäure und etwas Essigsäure verbunden. Ob das Kupferoxydul eine aus den Bestandtheilen des Zuckers gebildete Substanz aufgenommen habe, findet man nicht untersucht. Die Hydrate von Baryt-, Strontian- und Kalkerde können nicht mit Kupferoxydhydrat weder die blaue Auflösung, noch durch Kochen die vollständige Zersetzung des Zuckers bewirken, vermuthlich gerade aus diesem Grunde. Jedoch bringen sie Kupferoxydul hervor, von dem Becquerel nicht annimmt, dafs es mit einem kohlensauren Erdsalze gemengt, wie es doch der Fall sein mufs; sondern welches

er als eine Verbindung der Erde mit Kupferoxydul (Protocuprate de barite, de chaux) ansieht.

**Mannazucker.** Henry und Plisson \*) haben den Mannazucker analysirt. Sie fanden darin 38,770 Kohlenstoff, 8,487 Wasserstoff, 52,743 Sauerstoff, welches Resultat wenig von de Saussure's abweicht. Jedoch haben sie ungefähr 1 Proc. Wasserstoff mehr. Dagegen erhielt Oppermann \*\*), unter Liebig's Anleitung, folgendes Resultat von der Analyse des Mannazuckers:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,3274	4	40,13
Wasserstoff	7,7287	9	7,37
Sauerstoff	51,8439	4	52,50.

**Moosstärke.** Béral, Coldefy Dorly, Zier und Robinet \*\*\*), streitend um die Priorität, empfehlen die Bereitung der Moosstärke aus isländischem Moos in der Art, daß man das Moos zuerst auskochen und auspressen, und alsdann, nach dem Filtriren, die heiße Masse noch flüssig mit ihrem halben Gewicht Spiritus vini rectificatus vermischen soll. Die nach dem Erkalten gelatinirte Masse wird zum Abfließen des Flüssigen auf ein Pferdebaarsieb gebracht, und die gelatinöse Stärke alsdann mit noch halb Mal so viel Spiritus, als zur Fällung gebraucht wurde, abgewaschen. Mit dieser Behandlung wird die Ausziehung des bitteren Stoffes und die Gewinnung einer reinen Moosstärke bezweckt. Es ist sonderbar, daß man in Frankreich eine so kostbare Methode zur Erreichung eines Zweckes anwendet, den man in Schweden und Deutschland durch Anwendung

\*) Journ. de Pharm. XVII. 448.

\*\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 232.

\*\*\*) Journ. de Pharm. XVII. 362 u. 461.

einer sehr verdünnten kalten Aschenlauge bereits seit 20 Jahren erreicht hat. Auch ist es sonderbar, daß man nicht lieber zur Ausziehung des bitteren Stoffes das Moos vor dem Auskochen mit Spiritus behandelt, wodurch weniger Spiritus verbraucht wird, und derselbe durch Destillation wieder ganz erhalten werden kann, was auf die andere Art nicht möglich ist, weil die Stärkegelée viel davon eingesogen enthält.

Guerin \*) hat eine ausführliche Arbeit über die Gummiarten angestellt; er rechnet dazu nur diejenigen, welche mit Salpetersäure Schleimsäure geben. Er theilt sie in 3 Arten ein: 1) Arabin, löslich in kaltem Wasser; 2) Bassorin, mit Wasser Schleim bildend, ohne sich aufzulösen, und 3) Cerasin, ebenfalls einen Pflanzenschleim, aber weniger Schleimsäure bildend als Bassorin (=16:22). Er hat eine Menge Gummiarten analysirt. Da die Arbeit nur erst durch Zeitungsartikel bekannt ist, so werde ich erst in einem der nächsten Berichte das Nähere darüber angeben können. Gummi.

Trommsdorff \*\*) (Sohn) hat das sogenannte Gomme d'acajou, welches von Anacardium occidentale L. erhalten wird, analysirt. Es besteht aus einem Gummi eigener Art 76,8, Pflanzenschleim 4,8, Harz 0,4, Feuchtigkeit 16,6 (Verlust 1,4). Das Gummi unterscheidet sich vom arabischen dadurch, daß es nicht von Borax, Eisenoxydsalzen und kiesel-saurem Kali gefällt wird, wie es mit dem arabischen Gummi der Fall ist. Seine Verbindung mit Bleioxyd (d. h. die Verbindung, die bei Vermischung einer Gummilösung mit basischem essigsauern Blei-

\*) Le Lycée, 10. Nov. 1831 u. 12. Jan. 1832.

\*\*) Trommsdorffs, N. Journ. d. Pharm. XXII. 2. 250.



oxyd entsteht) ist in Wasser viel löslicher, als von arabischem Gummi. Bei Behandlung mit Petersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und schmierige Mutterlauge.

Pflanzen-  
wachs und  
Bienenwachs.

Oppermann \*) hat drei Wachsorten analysirt, ein Pflanzenwachs aus Ostindien, eines aus Brasilien, und gewöhnliches Bienenwachs. Folgende sind die Resultate:

	Ostind.	Brasil.	Bienenw.
Kohlenstoff	70,9683	72,2587	81,291
Wasserstoff	12,0728	12,7025	14,072
Sauerstoff	16,9589	16,0388	4,636

Diese Resultate weisen einen bedeutenden Unterschied zwischen Pflanzenwachs und Bienenwachs aus. Dabei hat man sich jedoch zu erinnern, dass alle drei Gemenge von mehreren festen Fettsäuren sind. Die eigentliche Frage ist, ob die darin enthaltenen Arten von festem Fett unter einander verschiedener Natur sind, oder ob sie bloß in den Proportionen variiren. Das erstere scheint zwischen Pflanzen- und Bienenwachs der Fall zu sein, letztere zwischen den beiden Pflanzenwachsorten.

Das ostindische (japanesische) Wachs war hellgelb, durchscheinend, spröder als Bienenwachs, weniger fettig anzufühlen, beim Kneten weicher, zäher als dieses, wurde beim Kauen breiig, und hinterließ einen Geschmack nach ranzigem Fett. Es riecht ranzig und zugleich nach Wachs. Sein specifisches Gewicht war 0,97. Es schmilzt bei  $+50^{\circ}$  und erstarrt bei  $+42,5$  zu erstarren an. In Alkohol zerfällt es und löst sich in seinem 24fachen Gewicht warmen Alkohols, von dem wieder beträchtlich viel verdunstet.

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 57.

stet werden kann, ohne daß sich alsdann beim Erkalten bedeutend vom Wachs abscheidet. Es verseift sich leicht und gibt mit Natron eine Verbindung, die nach dem Eintrocknen im Wasserbad pulverförmig zurückbleibt. Wird diese Seife mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine von der Talgsäure verschiedene, fette Säure ab, die bei  $+60^{\circ}$  schmilzt und bei  $+58^{\circ},5$  erstarrt.

Das amerikanische Wachs war im Aeußern dem ostindischen sehr ähnlich, dessen spec. Gewicht es auch hatte. Es schmilzt bei  $+49^{\circ}$  und erstarrt bei  $+45^{\circ}$ . Die Natronseife wurde pulverförmig, aber brauner als die vorhergehende.

Bonastre \*) schlägt folgende Methode vor, zur Abscheidung von flüchtigen Oelen aus Harzen und Gummiharzen, welche diese Oele bei der Destillation mit Wasser für sich schwer entweichen lassen: Man löst das Harz in kaltem Alkohol auf, läßt aus dieser Auflösung bei niedriger Temperatur den Alkohol freiwillig verdunsten, und destillirt alsdann das Harz, wenn es nur noch so viel Alkohol enthält, daß es weich ist, vorsichtig mit Wasser. Dabei scheint Bonastre nicht in Anschlag gebracht zu haben, daß selbst auch bei niedriger Temperatur mit dem Alkohol Oel abdunstet, und daß der nicht verdunstete Theil Gelegenheit hat, sich zu verharzen.

Flüchtige  
Oele, ihre  
Abscheidung  
bei Analysen.

Zeller \*\*) hat eine ausführliche Untersuchung über das Verhalten der flüchtigen Oele zu Jod angestellt, mit besonderer Rücksicht auf eine Anwendung desselben zur Entdeckung der Verfälschung flüchtiger Oele. Bekanntlich haben nämlich einige

Flüchtige  
Oele mit  
Jod.

\*) Journ. de Pharm. XVII. 108.

\*\*) Brandes's Archiv, XXXVI. 257.

flüchtige Oele die Eigenschaft, bei Zusatz von Jod mit Hefigkeit zu verbrennen, wodurch sich erkennen läßt, sowohl ob ein solches Oel mit einem nicht verbrennenden sehr verdünnt, als auch umgekehrt, ob ein Oel der letztern Art mit einem, welches explodirt, vermischt ist. Der Versuch wird am besten auf einem dünnen Uhrglas angestellt, in der Art, daß man auf einmal 1 Th. Jod mit 3 Th. Oel mittelst eines Glasstabes zusammenrührt. Flüchtige Oele, die mit Jod explodiren, sind 1) hinsichtlich der Zusammensetzung, diejenigen, welche wenig oder keinen Sauerstoff enthalten (z. B. Terpenthin-, Citronen-, Rosmarin-Oel). Hiervon macht jedoch das Lavendelöl eine Ausnahme, welches explodirt, ungeachtet es 13 Proc. Sauerstoff enthält; 2) hinsichtlich des spec. Gewichts, explodiren die leichtesten. Keines, dessen spec. Gewicht über 0,91 geht, explodirt. 3) Hinsichtlich der Pflanzengeschlechter. Die Oele der *Hesperideae* (Ol. Citri, Bergamo, Neroli) und der *Strobilaceae* (Ol. Terebinth., Juniperi, Sabinae) explodiren alle stark. Von den *Labiatae* sind einige explodirend (Ol. Lavendulae, Roris mar., Thymi) und einige nicht (Ol. Menthae und Majoranae). Die *Umbelliferae* und *Compositae* geben keine explodirende Oele. Wurzeln und Rinden ebenfalls nicht. Brenzliche Oele und Petroleum explodiren nicht und wirken im Allgemeinen ganz schwach auf Jod. In Betreff des Verhaltens der einzelnen Oele muß ich auf die Abhandlung verweisen.

Terpenthinöl.

Oppermann \*) hat eine sehr wichtige Untersuchung über die Zusammensetzung des Terpenthin-

---

\*) Poggend. Annalen, XXII. 193.

**öls und des daraus gebildeten künstlichen Camphers angestellt.**

Nach den ziemlich übereinstimmenden Versuchen von de Saussure und Houtou-Labillardière hat man angenommen, das Terpenthinöl enthalte keinen Sauerstoff. Gleichwohl ist es bekannt, daß sich Kalium in Terpenthinöl oxydirt, und daß man diesen Umstand benutzt, um aus Natrium Kalium wegzunehmen.

Oppermann destillirte Terpenthinöl mehrere Male nach einander über Chlorcalcium, ohne daß es seine oxydirende Wirkung auf Kalium verlor, woraus er schloß, daß es Sauerstoff enthalten müßte. Dies veranlaßte eine Analyse, die unter Liebig's Leitung und mit dessen verbesserten Apparat zur Analyse organischer Stoffe vorgenommen wurde. Es ergab sich, daß das Oel Sauerstoff enthält, und daß es folgende Zusammensetzung hatte: Kohlenstoff 84,5923, Wasserstoff 11,7349 und Sauerstoff 3,6728, was in Atomen  $C^{80}H^{41}O$  ausmacht.

Den sogenannten künstlichen Campher reinigte er auf die Weise, daß er ihn mit Chlorcalcium und etwas Kreide vermengte und in eine Porzellanschale legte, über die eine Glasglocke gestellt wurde. Als der Boden der Schale bei  $+40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  erwärmt wurde, sublimirte sich der Campher in breiten, federartigen, glänzenden Blättern. — Es ist schwer, daraus den ganzen Salzsäuregehalt abzuscheiden, und gelang nur durch Hindurchleiten des dampfförmigen Camphers durch glühende Kalkerde. Auf diese Weise glückte es zuletzt, den Chlorgehalt zu bestimmen, der zu 17,71335 Proc. ausfiel. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten: Kohlenstoff 73,00318 u. Wasserstoff 9,45053, Ueberschuß 0,16706. Nimmt man die Menge des Chlors mit Sicherheit bestimmt

an, so müssen die Mengen der anderen Bestandtheile einer gewissen Anzahl Atomgewichte entsprechen, und enthält die Verbindung 1 Atom Chlor, so nähert sich die Quantität des Kohlenstoffs so nahe 12, und die des Wasserstoffs 19, daß das berechnete Resultat zu 72,80723 Kohlenstoff und 9,47942 Wasserstoff auf dieselbe Menge Chlor ausfällt. Von diesem Wasserstoff hat das Chlor 1 Atom zu Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, wodurch also für die Verbindung mit dieser Säure ein Körper zurückbleibt, der aus  $12\text{C} + 18\text{H}$ , oder auf einfachere Zahlen reducirt, aus  $\text{C}^2\text{H}^3$  besteht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß das zusammengesetzte Atom dieses Körpers die erstere Anzahl einfacher Atome enthält, und daß deshalb gerade eine so große Anzahl davon sich mit einem Atom Chlorwasserstoffsäure verbindet.

Es glückte Oppermann, diesen Körper von der Salzsäure zu scheiden, dadurch nämlich, daß er künstlichen Campher mit kaustischer Kalkerde destillirte und das Destillat so oft cohabirte, so lange es noch die Eigenschaft behielt, Chlorkalium und Wasserstoffgas zu geben, als eine Portion davon mit Kalium in Berührung gesetzt wurde. — Dieser Körper ist unter  $+10^\circ$  starr, und bildet federartige Krystalle; aber schon durch die Wärme der Hand schmilzt er zu einem farblosen, wasserklaren, etwas schwerflüssigen Liquidum, von schwachem, nicht campherartigem Geruch und mildem aromatischen Geschmack. Bei seiner Analyse wurden 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff erhalten. Dies weicht um  $\frac{1}{2}$  Proc. von jedem Bestandtheil von dem vorher angeführten Resultat ab, nach welchem das Verhältniß 89,09 Kohlenstoff und 10,91 Wasserstoff hätte werden müssen. Dieser Körper verbindet sich

begierig mit Salzsäuregas, und bildet damit wieder Campher. Es ist übrigens bemerkenswerth, daß der eigentliche Campher, nach Liebig's Analyse (Jahresbericht 1832, p. 261), aus einer Verbindung von 1 Atom Sauerstoff mit einem Körper besteht, dessen Atom aus  $C^{12}H^{18}$  zusammengesetzt, das heißt derselbe, welcher im künstlichen Campher mit Chlorwasserstoff verbunden ist.

Henry und Plisson \*) haben das Bittermandelöl analysirt und aus 74,400 Kohlenstoff, 6,834 Wasserstoff, 5,973 Stickstoff und 11,793 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden. Bittermandelöl

Winkler \*\*) hat sich bemüht durch Versuche zu zeigen, daß das über bittere Mandeln destillirte Wasser, welches in solcher Quantität zugesetzt war, daß sich kein Oel abscheiden konnte, kein Bittermandelöl aufgelöst enthält, sondern eine Verbindung von Cyanammonium mit den übrigen Bestandtheilen des Oels. Er schließt dies unter andern daraus, daß Bittermandelwasser, mit Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, etwas Quecksilber abscheidet, wodurch das Salz grau wird und sich eine entsprechende Menge Quecksilberchlorid auflöst. — Nach dem Abdampfen erhält man eine saure Masse, welche das Chlorid mit Ammoniak und den Bestandtheilen des Oels enthält. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch durch Behandeln sowohl von wässriger Blausäure, als von blausaurem Ammoniak mit Calomel. — Dieser Schluss ist vielleicht nicht richtig. Wenn das Bittermandelöl Blausäure enthält, wie man alle Ursache hat anzunehmen, so wird davon das Quecksilbersalz in Quecksilber, Quecksil-

Bittermandelwasser.

\*) Journ. de Pharm. XVII. 451.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVII. 388.

berocyanid und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, seiner Blausäure beraubte Oel bleibt in der Flüssigkeit zurück. Wird diese abgedampft, so erhält man ein Gemenge, bestehend aus dem Oel, Silbercyanid, Salzsäure und salzsaurem Ammoniak; letzteres gebildet vermöge der Eigenschaft der Salzsäure, in concentrirterer Gestalt immer mehr Silbercyanid zu zersetzen, und dessen Cyan in Ammoniak und vielleicht in noch andere Substanzen zu verwandeln, ohne daß man deshalb dieses Gemenge von Stoffen als eine einzige Verbindung auszuscheiden betrachten, und ohne daß man daraus auf einen bestimmten veränderten Zustand, in welchem sich das Bittermandelöl in dem destillirten Bittermandelöl befindet, schließen kann.

**Caryophillin.** Henry und Plisson \*) haben das Stearopten aus Nelkenöl analysirt; nach ihnen besteht es aus Kohlenstoff 81,91, Wasserstoff 12,25 und Sauerstoff 5,73.

**Nerolistearopten.** Dieselben haben das Stearopten aus Neroliöl, welches sie Aurade nennen, analysirt \*\*); sie erhalten Kohlenstoff 83,76, Wasserstoff 15,09 und Sauerstoff 1,15.

**Pomeranzenblüthwasser.** Im vorhergehenden Jahresber., p. 256, erwähne ich der Versuche, die man gemacht hat, um das Auflösen von Neroliöl in Wasser Pomeranzenblüthwasser hervorzubringen; so wie der Verschiedenheiten, welche man zwischen dieser Auflösung und dem destillirten Pomeranzenblüthwasser findet. Soubeiran \*\*\*) hat dieses Räthsel gelöst, indem er gezeigt hat, daß das destillirte Pomeranzenblüth-

\*) Journ. de Pharm. XVII. 449.

\*\*) A. a. O. XVII. 450.

\*\*\*) A. a. O. p. 619.

wasser, auf welchem das *Oleum neroli* schwimmt, ein ganz anderes flüchtiges Oel als dieses aufgelöst enthält. Dieses Oel lässt sich aus dem Pomeranzenblüthwasser mit Aether ausziehen, und bleibt bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers zurück. Dasselbe riecht ganz wie Pomeranzenblüthe, und nicht wie Neroliöl. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, und diese Lösung besitzt den Geruch und Geschmack des destillirten Pomeranzenblüthwassers, und wird von Säuren geröthet. Die Pomeranzenblüthen enthalten demnach zwei flüchtige Oele, von denen das eine, das Neroliöl, in Wasser wenig löslich und weniger wohlriechend, das andere dagegen sehr löslich ist und den charakteristischen Geruch der Blüthen besitzt.

Bonastre \*) hat ein flüchtiges Stearopten aus dem flüchtigen Oel von *Basilicum* beschrieben. Es krystallisirt in sehr spitzen, vierseitigen Pyramiden; es ist in kochendem Wasser löslich, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Auch in Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus; von Aether braucht es 6 Th. zur Auflösung. In Essigsäure ist es ebenfalls löslich; die Säure lässt sich davon abdunsten und es bleibt krystallisirt zurück. Von Schwefelsäure wird es geröthet. Von Salpetersäure wird es ohne Farbe aufgelöst. Aus der Beschreibung lässt sich nicht entnehmen, ob es wirklich ein festes flüchtiges Oel, oder ein mit der Länge der Zeit gebildeter, nicht flüchtiger, krystallisirender Stoff ist. Man sollte zwischen diesen besser unterscheiden, als es bisher zu geschehen pflegt.

Stearopten  
aus dem Oel  
von *Ocimum  
basilicum*.

Das aus schwarzem Senf abdestillirte Oel fan-

Senföl.

\*) Journ. de Pharm. XVII, 647.



den Henry und Plisson \*) zusammengesetzt: Kohlenstoff 53,28, Wasserstoff 11,18, Stickstoff 11,18 und Sauerstoff 9,4. Beim Sieden werde ich auf dieses Oel zurückkommen.

Cajeputöl.

Ueber den Kupfergehalt des Cajeputöls sind verschiedene Versuche angestellt worden. — Guibourt \*\*) hat gezeigt, daß es im Handel sehr kupferhaltig vorkommt, daß man es aber auch findet, ohne, daß es Kupfer enthält. Im erstern Falle ist es blaugrün, im letzteren mehr grau. Guibourt glaubt, daß es in letzterem Falle in grün aufgelöst enthalte. Nach seiner Angabe kann man dieses Oel leicht auf einen Kupfergehalt, wenn man es mit einer wässrigen Auflösung von Cyaneisenkalium schüttelt, welches sich des Kupfers bemächtigt; indem sich die Flüssigkeiten schütteln schlägt sich das Kupfer als rothes pulverförmiges Cyaneisenkupfer nieder. Auch kann man das Oel mit etwas kaustischem Ammoniak schütteln, wo es blau wird. Vasmer \*\*\*) hat gezeigt, daß auch Blutlaugenkohle das Kupfersalz aus dem Oel wegnimmt, und zieht dieß der Destillation vor, was er gefunden zu haben vorgibt, daß zu Ende der Destillation das Kupfersalz mit dem Oel übergeht, was sonderbar genug wäre. Ich hatte Gelegenheit eine Probe von solchem, von Mellerborg auf Java mitgebrachten Oel, welches nach seiner Versicherung ganz ächtes war, zu untersuchen. Dieses Oel war, als er es erhielt, schmutzig grün; diese Farbe war, nach 2jähriger Aufbewahrung in einer damit angefüllten und gut verschlossenen Flasche

\*) Journ. de Pharm. XVII. 673.

\*\*) Journ. de Chim. med. VII. 586.

\*\*\*) Brandes's Archiv, XXXVII. 248.

in eine blafsgelbe Farbe übergegangen, ohne Niederschlag. Von diesem Oel wurde ein wenig in Alkohol gelöst, mit einer Spur Salzsäure versetzt, und ein polirtes Eisen hineingestellt. Aber selbst nach mehreren Tagen zeigte sich darauf keine Spur eines Kupferanflugs. Dieses Oel war also kupferfrei.

Döbereiner \*) dagegen hat in einem solchen ächten Oel von Batavia Kupfer gefunden, wiewohl es nicht mit Ammoniak entdeckt werden konnte. Dieses Oel absorbirte Salzsäuregas. Es wurde zuerst blau, dann violett und zuletzt schön amethystroth; in feuchter Luft wurde es wieder violblau. Alkohol schlägt daraus ein gelbes, schweres Oel nieder, während die ganze Flüssigkeit gelb wird. Schwefelsäure färbt das Cajeputöl zuerst rothgelb und dann carminroth, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Graßmann und Buchner \*\*) haben das flüchtige Oel von *Ledum palustre* untersucht. Von 10 Pfund in der Blüthe befindlicher Pflanzen erhielten sie durch Destillation ungefähr 6 Drachmen eines halberstarrten Oels, welches als eine fettartige Masse auf dem Wasser schwamm. Es besteht aus ungefähr  $\frac{1}{3}$  eines gelblichen, nach *Ledum* riechenden Elaeoptens, und  $\frac{2}{3}$  eines farblosen, wenig riechenden Stearoptens. Der Geruch beider zusammen verursacht leicht Kopfweg. Am besten lassen sie sich trennen durch gelinde Abkühlung und Auspressung des Oels zwischen Löschpapier, welches das Elaeopten einsaugt und das Stearopten zurückläßt, aus welchem die letzten Spuren von ersterem mit

Flüchtiges  
Oel aus *Ledum palustre*.

\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 485.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVIII. 53.

etwas kaltem Alkohol ausgezogen werden. Aus dem Papier erhält man nachher das Elaeopten durch Destillation mit Wasser. Es ist farblos. Das Stearopten hat wenig Geruch, und wahrscheinlich riecht es nur zu Folge noch beigemischtem Elaeoptens. In warmen Alkohol ist es leicht löslich, und es krystallisirt leicht in schönen Vegetationen weißer, glänzender Prismen. Wasser löst wenig davon auf. Jedoch setzen sich aus dem mit dem Oel destillirten Wasser nach einigen Tagen Krystalle von diesem Stearopten ab. In Aether ist es leicht löslich, in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln wenig.

Asar.

Bei einer Analyse der Wurzel von *Asarum europaeum* hat Gräger \*) die krystallisirte Substanz untersucht, die sich aus dem mit der Wurzel destillirten Wasser absetzt, und glaubt, daß sie zwei verschiedene Stoffe enthalte. Den einen nennt er Asarit und den anderen Haselwurzcampfer. Sie wurden auf die Weise von einander getrennt, daß die Lösung der krystallisirten Substanz in Alkohol mit Wasser vermischt wurde, wobei sich theils ein Niederschlag aus kleinen, krystallinischen, in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen, theils ein zu Boden sinkender öartiger Körper bildete, der schnell erstarrte und dann wie *Manna tabulata* aussah. Die Flüssigkeit mit den Krystallen wurde abgegossen; letztere setzten sich daraus allmählig ab. Sie sind der Asarit. Er bestand aus feinen, seidenglänzenden Flocken, die nach dem Trocknen ein Mehl bildeten und weder Geschmack noch Geruch besaßen. Sein spec. Gewicht war 0,95. Bei  $+70^{\circ}$  schmilzt er zu einem öligen, farblosen Liquidum, welches  
beim

---

\*) Pharm. Centralblatt, II. 335.

beim Erhitzen weisse, zum Husten reizende Dämpfe gibt, sich entzünden läßt und mit klarer rufsender Flamme und Hinterlassung einer leichten, verbrennlichen Kohle verbrennt. Er kann grossentheils unverändert sublimirt werden. Etwas wird dabei zersetzt, aber ohne Bildung von Ammoniak. Er ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er aufgelöst, aber bald davon zersetzt. Anfangs kann er daraus durch Wasser niedergeschlagen werden. Ist er zersetzt, so wird die Säure braun und läßt beim Verdünnen nichts fallen. Wird aber die klare, verdünnte Flüssigkeit erwärmt, so wird sie zuerst blau, und nach neuer Verdünnung violett, dann weinroth und zuletzt schlägt sich eine braune, moderartige Substanz nieder. Von Salpetersäure wird er leicht in Oxalsäure verwandelt. — Der sogenannte Campher hat so grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Vorhergehenden, daß man wohl vermuthen muß, daß die Scheidungsmethode nicht zuverlässig ist. Als eine Hauptverschiedenheit wird bemerkt, daß der letztere in kalter Salpetersäure ohne Entwicklung von Stickoxydgas auflöslich sei, was mit dem Asarit nicht der Fall ist; jedoch fand sich Oxalsäure in der Flüssigkeit gebildet. Ferner fällt Wasser aus seiner Auflösung in Schwefelsäure ein braunes Harz, und die verdünnte Auflösung wird beim Erhitzen schwarzbraun. Aus seiner Auflösung in Alkohol wird er durch Wasser in durchsichtigen Würfeln oder sechsseitigen Prismen abgeschieden, während der Asarit in kleinen, biegsamen Nadeln niederfällt. — Ausser diesen beiden Stoffen fand er ein flüchtiges Oel von scharfem, brennendem Geschmack und Valeriana-Geruch, leichter als Wasser, wenig löslich darin,

Flüchtiges  
Oel aus Asa-  
rum.

aber leichtlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Betulin.

Owen Mason \*) hat eine früher nicht angewandte Art zur Darstellung des Betulins angegeben. Dieser Körper ist ihm nicht bekannt gewesen, er glaubt ihn zuerst entdeckt zu haben, und schlägt dafür gerade denselben Namen vor, unter dem er schon längst in Europa bekannt ist. Er kochte sehr fein zerschnittene Birkenrinde zuerst mit Wasser aus, welches nur etwas gerbstoffhaltiges Extract auszog. Dann kochte er die Rinde sehr lange mit concentrirtem Alkohol aus. Beim Verdunsten hinterließ diese Auflösung eine körnige Substanz, ähnlich dem Rohzucker, oder vielmehr dem körnigen Stärkezucker. Sie schmolz bei  $+232^{\circ}$ , und erfüllte dabei die Luft mit einem angenehmen riechenden Dampf. Nach dem Erkalten sah sie wie Colophonium aus. Sie war entzündbar und verbrannte mit klarer Flamme. Sie war in Alkohol und Aether löslich, schwerer in flüchtigen Oelen. Von kaustischem Alkali wurde sie aufgelöst und von Säuren gefällt. Dieses Harz scheint eine erneuerte Untersuchung zu verdienen.

Zufälligerweise fand er, daß dieses Harz, wenn es bis zum anfangenden Schmelzen in offener Luft erhitzt wurde, sich auf der Oberfläche mit feinen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallnadeln bekleidete, welche Betulin waren. Bekanntlich besteht unsere gewöhnliche Bereitungsweise desselben darin, daß man dicke Birkenrinde ohne Zusatz erhitzt, bis sie sich mit Betulin bekleidet, welches man zwischendurch abnimmt und aufammelt.

---

\*) Silliman's American Journ. of Science, XX. 282.

Henry und Plisson \*) haben verschiedene Harze, Analyse mehrerer harzartige Körper analysirt mit folgenden Resultaten: Arten.

	Amyrinae.	Arbol-a-bréa Subresina.	Alouchi Subresina.	Ceroxy- line.
Kohlenstoff	81,040	79,728	82,640	83,200
Wasserstoff	10,474	10,651	11,006	11,050
Sauerstoff	8,486	9,621	6,354	5,750

Buchner und Herberger \*\*) haben das Ja-Jalappenharz. lappenharz in zwei Harzarten zerlegt, auf die Weise, daß die Alkohol-Lösung des Harzes mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Alkohol gefällt, und darauf aus der übrig bleibenden Lösung, nachdem sie auf gewöhnliche Weise vom überschüssigen Blei befreit war, das zweite Harz durch Zumischen von Wasser niedergeschlagen wurde. Sie betrachten das vom Bleisalz nicht gefällte Harz als ein basisches, und das niedergeschlagene als ein saures. Das erstere, von dem man jedoch nichts weiter mit Sicherheit schliessen kann, als daß es entweder indifferent, oder die in Alkohol lösliche Verbindung desselben mit Bleioxyd ist, nennen sie Jalappin. Nach dem Eintrocknen und Schmelzen ist es farblos und durchsichtig wie Glas. In Alkohol ist es leichtlöslich, und mit Hülfe der Wärme auch löslich in concentrirter Essigsäure; weniger ist es löslich in Mineralsäuren, aber diese Lösungen sind farblos. Das mit Bleioxyd verbundene Harz wurde mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und mit Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten 0,13 vom Gewicht des

\*) Journal de Pharm. XVII. 450.

\*\*) A. a. O. p. 227.

Jalappenharzes, eines braunen Harzes von den negativeren Eigenschaften als das vorhergehende terliefs.

Harz von Euphorbium.

Aehnliche Versuche haben dieselben mit Harz angestellt \*), welches sie mit wasserfreiem Alkohol aus dem, von seinen in Wasser löslichen Bestandtheilen befreiten Euphorbium ausgezogen ten. Dasselbe wird von Bleisalz in zwei Harze legt, von denen sie das eine für eine Basis, und andere für eine schwache Säure halten, indem der Meinung sind, daß alle drastischen Harze ähnliche Zusammensetzung haben. Diese Art, Wissenschaft zu behandeln, kann jedoch schwer Beifall verdienen.

Drachenblut.

Herberger \*) hat auch das Drachenblut lysirt. Das Resultat ist: rothes Harz 90,7, Aether ausgezogene fettige Substanz 2,0, Bernsteinsäure 3,0, oxalsaurer Kalk 1,6, phosphorsaurer Kalk 3,7. — Daß in diesen Kalksalzen die eine Oxalsäure, und die andere Phosphorsäure gewesen sei, ist nicht genügend erwiesen, zumal da der phosphorsaurer Kalk bei der Analyse mit dem Harz in Alkohol aufgelöst gefunden wurde.

Harz u. Wachs aus Wachholderbeeren.

Niccolet \*\*\*) hat aus den Wachholderbeeren ein vorher nicht bekannt gewesenes krystallines Harz, ein terpenthinartiges Harz und Pflanzwachs ausgezogen. Er destillirte die zerquetschten Wachholderbeeren mit Wasser, um sie von dem größten Theil des Oels zu befreien, presste das Decoct aus, und behandelte sowohl den Niederschlag aus dem Decoct, als die ausgepresste Masse mit

\*) Journal de Pharm. XVII. 213.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVII. 17.

\*\*\*) Journal de Pharm. XVII. 309.

chendem Alkohol. Aus der erkaltenden Alkohol-Lösung schlug sich das Wachs als ein weißes Pulver nieder; beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schoß das Harz in Krystallen an, und zuletzt blieb ein grünlicher Terpenthin, welcher Harz, Wachholderbeeröl \*) und Blattgrün enthielt, von welchem das krystallisirte Harz durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit wurde.

Das Wachs war grünlich und ließ sich nicht durch Chlor bleichen. Es ist leicht schmelzbar und riecht dabei aromatisch. In Aether leicht löslich. In Alkohol und flüchtigen Oelen nur im Kochen. Aus dem Alkohol fällt es pulverförmig nieder, aus den Oelen hat es krystallinisches Ansehen unter dem Microscop. Nach einer Analyse von Henry d. j. besteht es aus Kohlenstoff 65,4, Wasserstoff 7,3 und Sauerstoff 27,3. Ist diese Analyse richtig, so scheint dieser Körper mit Unrecht Wachs genannt zu werden.

Das krystallisirte Harz ist zuerst grün, kann aber durch wiederholte Krystallisationen farblos erhalten werden. Es krystallisirt, dem Anschein nach, in rhomboidalen, mannigfaltig verwachsenen Blättern; es ist perlmutterglänzend, spröde, leicht schmelzbar, und in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen löslich; von Chlor wird es verändert. Henry d. j. hat dieses Harz analysirt und gibt an, daß es sich in Gestalt eines weißen, stechend aromatisch riechenden Rauchs verflüchtigen lasse. Es besteht aus Kohlenstoff 75,04, Wasserstoff 5,1, Sauerstoff 19,86.

---

\*) Aus den Wachholderbeeren kann das Oel nicht vollständig abdestillirt werden, weil alle die kleinen Behälter in den Beeren, die beim Zerquetschen derselben unverletzt blieben, ihr Oel zurückhalten.



Terpenthin  
mit Magnesia.

Fauré d. ä. \*) hat angegeben, daß Terpenthin, mit kohlensäurefreier Talkerde zusammengebracht, sich wie mit einem anderen Alkali damit verbindet, und nach einigen Tagen fest wird. Bei Wiederholung dieses Versuchs konnten Bourtt u. a. nicht bestätigt finden. Es wurde zuletzt ausgemittelt, daß Fauré seinen Versuch Terpenthin von *Pinus maritima* angestellt hatte, Bourtt dagegen mit Terpenthin von *Pinus picea*. Fauré's Angabe wurde in der That für die Terpenthinart bestätigt gefunden. Es hat den Anschein, als seien die Harze darin eleganter, als in dem von *Pinus picea*.

Copaivabalsam.

Im Jahresb. 1831, p. 213, wurde angeführt, daß Schweizer eine Art krystallisirter Verbindung des Harzes vom Copaivabalsam mit Alkali entdeckt habe. Derselbe hat nun diese Angabe berichtigt \*\*), daß das krystallisirte Harz kohlensäure in Verbindung enthält, und daß der vollständige Ammoniakgehalt durch Aussetzen des Harzes an die Luft vollständig verfliegt. Das krystallisirte Harz röthet sonst Lackmuspapier und enthält ein schwach gebundenes Wasser, welches beim Schmelzen nicht entweicht, wenn nicht ein anderer organischer Körper, z. B. Bleioxyd, zugesetzt wird. Wenn man 2 Th. einer Lauge von kaustischem Kalium-Natron mit 9 Th. Copaivabalsam, so vereinigen sich, und aus dieser Verbindung setzt sich bei niedriger Temperatur (für Natron bei  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$ ) dasselbe krystallisirte Harz ab; bei höherer Temperatur löst es sich wieder auf. Die Angaben, daß das krystallisirte Harz auf der einen Seite Lackmus

\*) Journ. de Pharm. XVII. 101. 106.

\*\*) Poggend. Ann. XXI. 172.

und auf der anderen durch Abkühlung aus alkalischen Auflösung krystallisiren soll, wohnt recht übereinstimmen.

Im Jahresab. 1831, p. 212., führte ich auch an, sowohl Durand als Gerber gefunden haben, das flüchtige Oel des Copaivabalsams Kalium oxydire. Dieses Verhalten scheint jedoch nicht beobachtet zu sein. Gall\*) hat gefunden, sich nach 3 Monaten die Hälfte vom Kalium oxydirt und eine dicke, seifenartige Masse um sich gebildet hatte. Dieses Oel scheint also, wie oben auch beim Terpenthinöl gesehen hatte, eine geringe Menge Sauerstoff zu enthalten.

Flüchtiges  
Oel desselben.

Monastre\*\*) hat den, unter dem Namen Baume de Copalme, neuerlich in den Handel gekommen frischen *Styrax. liquida* untersucht, der nämlich von *Liquidambar styraciflua* kommt. Dieses Harz hat eine eigene gelbe Farbe, eine ölige Consistenz, ist klar, wird aber gegen den Gefrierpunkt unklar, und ist bei 0° dick und undurchsichtig. Es riecht stark nach *Styrax. liquida*, schmeckt stechend und aromatisch. Sein spec. Gewicht ist dem des Wassers wenig abweichend; lässt man darauf sich ausbreiten, so schwimmt er darauf. Lässt man ihn in Tropfen hineinfallen, so sinkt diese unter. Alkohol von 0,855 löst nur  $\frac{2}{3}$  auf und hinterlässt eine weiße krystallinische Masse. Aether löst ihn in allen Verhältnissen, die Lösung ist aber nicht völlig durchsichtig.

Baume de  
Copalme.

Bei der Destillation mit Wasser gibt dieser ein flüchtiges Oel, welches 0,07 davon macht, aber eine lange fortgesetzte Destillation

\*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXI. 63.

\*\*) Jour. de Pharm. XVII. 338.

erfordert. Für 7 Gr. Oel mußten 5 Litres Wasser überdestillirt werden. Dieses Oel ist farblos und durchsichtig, besitzt den eigenen Geruch von *Styrax liquida*, und schmeckt scharf, brännend und unangenehm. Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol von 0,855 braucht es 3 Theile. In Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, aber unklar. Es erstarrt bei 0°; beim langsamen Erwärmen bis zu +3° bis 4° bleibt ein Theil krystallisirt übrig, der ein eigenes Stearopten ausmacht. Bonastre trennte beide Theile folgendermaassen: Das Oel wurde in einer Retorte mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali vermischt und destillirt, wobei das Elaeopten mit dem Wasser überging, das Stearopten aber, mit Kali verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst blieb, woraus es nach beendigter Destillation durch Salzsäure gefällt wurde, und so ein schneeweisses, geschmack- und geruchloses Pulver darstellte. Seine Menge ist gering. Das überdestillirte Elaeopten hatte seinen Geruch und Geschmack behalten, und bestand, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 89,25, Wasserstoff 10,46, Sauerstoff 0,29.

Das destillirte Wasser, womit das Oel übergegangen ist, enthält, außer ein wenig Elaeopten, noch eine Portion Stearopten aufgelöst, welches 0,111 vom Gewicht des Balsams betrug. Durch Schütteln mit Aether konnte es aus der Flüssigkeit ausgezogen werden, und blieb nach dessen Verdunstung als eine talgartige, grauliche Materie zurück. Es wurde nicht untersucht, ob dieselbe von gleicher Natur war mit dem von Alkali aus dem Oel aufgelösten Stearopten.

Das Wasser, welches mit dem Harz des Balsams in dem Destillationsgefäß zurückbleibt, enthält zwei Substanzen aufgelöst, von denen die eine beim

**Abdampfen krystallisirte, und die andere nach Abscheidung der Krystalle zurückblieb und durch Eintrocknen der Flüssigkeit erhalten wurde. Diese war eine gelbe, extractartige Materie und betrug 0,02 vom Gewicht des Balsams. Die krystallisirte Substanz wurde durch wiederholte Krystallisationen farblos, besonders bei gleichzeitiger Behandlung der Lösung mit ein wenig thierischer Kohle. Sie ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem, und krystallisirt beim Erkalten in 4seitigen Prismen. Im reinen Zustande ist sie farblos, reagirt nicht sauer, und riecht und schmeckt schwach nach *Anthoxantum odoratum*. In Alkohol leichtlöslich, mehr in kochendem als in kaltem, und daraus krystallisirend. Ob diese Substanz schmelzbar oder flüchtig, ob sie vielleicht nur noch nicht verflüchtigtes Stearopten sei, ist nicht angegeben. Ihre Menge betrug 0,053 vom Gewicht des Balsams.**

**Das im Destillirgefäße abgeschiedene Harz war noch weich, und wurde durch erneuerte Destillation mit Wasser nicht hart. Durch Alkohol von 0,855 wurde es in zwei Theile geschieden, von denen der eine unlösliches krystallinisches Styracin war (Jahresbericht 1829, p. 261.), der andere dagegen löslich. Der lösliche Theil gab beim Verdunsten des Alkohols ein weiches, an den Fingern klebendes Harz, welches Bonastre Oleo-Resine nennt, vermuthlich, weil er es für ein Gemenge von Harzen und Fett hält. Zu wiederholten Malen mit Kalkmilch digerirt, wurde daraus 0,01 vom Gewicht des Balsams Benzoësäure erhalten. Das weiche Harz betrug 0,49. Das Styracin 0,24. Das Styracin ist in Wasser völlig unlöslich. Kalter Alkohol löst sehr wenig davon auf, kochender viel. Beim Erkalten krystallisirt es in 4seitigen Prismen, die nach Vanille riechen, aber**

geschmacklos sind. Sie haben Wachscönsistenz und schmelzen unter  $+100^{\circ}$ . Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben, und bestehen, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 76,273, Wasserstoff 5,563 und Sauerstoff 18,224.

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung ist, daß dieser frische Balsam so wenig Benzoësäure enthält, während er in seinem gewöhnlichen, veralteten Zustand so reich daran ist. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die Benzoësäure sich darin allmählig auf Kosten der Luft bilde. Bonastre ließ das destillirte, gemischte Oel einen Monat lang über Quecksilber in Sauerstoffgas, ohne daß aber Gas absorbirt und ohne daß Benzoësäure gebildet wurde.

Gerbstoff.

Nach Döbereiner's\*) Angabe erhält man einen von Runge im Catechu aufgefundenen krystallisirenden Gerbstoff auf folgende Weise: Man pulvert gut getrocknetes Catechu so fein wie möglich, schüttelt es einige Minuten lang mit reinem Aether, gießt die Lösung ab, und läßt sie auf einem Uhrglase verdunsten, wobei nach wenigen Augenblicken der Gerbstoff, wie Traubenzucker, körnig krystallisirt ist. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich, reagirt weder sauer noch basisch, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt aber nicht die Leimsolution, wenn nicht eine Säure zugesetzt wird. Wird dieser Gerbstoff mit etwas Essigsäure versetzt, so krystallisirt er nicht mehr, sondern wird nach dem Verdunsten extractartig. Diese Verhältnisse lassen vermuthen, daß diese krystallinische Substanz nicht reiner Gerbstoff, sondern eine Verbindung desselben mit einer Basis sei.

---

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 378.

Döbereiner hat ferner gefunden, daß, wenn man zu einem concentrirten Galläpfeldecoc't etwas Essigsäure zusetzt und dann mit Aether schüttelt, dieser Galläpfelsäure auszieht, die nach Verdunstung des Aethers in wenigen Augenblicken in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Wird das Schütteln etwas lange fortgesetzt, und die Flüssigkeit dann in Ruhe gelassen, so bilden sich drei Schichten. Die oberste ist farblos, und ist eine Lösung von Galläpfelsäure in Aether. Die folgende ist syrupdick, und ist eine chemische Verbindung von Gerbstoff und Aether, welche nach der Verdunstung eine durchsichtige, gelbe, spröde Masse hinterläßt, die man mehrere Male in Wasser auflösen und abdampfen kann, ohne daß sie aufhört beim Abdampfen Aetherdämpfe (Weinöl?) zu geben.

Hopff \*) hat das Verhalten mehrerer bitterer Pflanzenstoffe zu ausgeglühter Kohle untersucht, wodurch sich ergab, daß die meisten von Kohle ausgefällt werden. Geschieht es nicht in der Kälte, so geschieht es doch bestimmt im Kochen, und mit Holzkohle so gut, wie mit Blutlaugenkohle! Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß 10 Gran Extract, 2 Unzen Wasser und 1 Drachme Kohle genommen wurden. Wermuth-, Aloë-, Gentiana- und Quassia-Extract vereinigten sich mit Kohle, dagegen aber wurde aus folgenden bitteren Extracten die bittere Materie gefällt: aus Extr. arnicae, cort. aurantiorum, calami, cardui benedicti, chamomillae, cichorii, fumariae, marrubii, millefolii, rhei, saponariae, simarubae, tanaceti, trifol. aquatici. Von bitteren Stoffen, die nicht direct zu den extractiven gehören, werden nicht oder höchst schwierig gefällt, der aus

Bittere Extracte, ihr Verhalten zu Kohle.

\*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 28.

Angustura spuria, Nux vomica und Coloquinten, wohl aber der im isländischen Moos.

Bitterer Stoff  
in *Trifolium*  
*aquaticum*.

Brandes \*) gibt folgende Methode an, aus *Menyanthes trifoliata* den bitteren Stoff rein darzustellen: Man zieht das Wasserextract mit Alkohol aus, und destillirt diesen ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt der bittere Stoff fast farblos zurück, in Gestalt einer klaren, zähen Masse, die nach stärkerem Eintrocknen weiß und pulverig wird.

Bitterer Stoff  
aus *Teucrium*  
*scordium*.

Den bitteren Stoff aus *Teucrium scordium* bereitet Winkler \*\*) auf folgende Art: Die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit  $\frac{1}{4}$  Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, das abgesetzte Blattgrün abfiltrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit zur Fällung des Bleioxyds mit etwas Schwefelsäure versetzt, die überschüssige Säure durch kohlensauren Kalk weggenommen (warum nicht das Bleioxyd sogleich mit kohlensaurem Kalk gefällt?), darauf die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit alkoholfreiem, warmen Aether behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und ihn nach dem Verdunsten zurückläßt. Er wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Er bildet nun eine honiggelbe, fast durchsichtige Masse, die sich nach

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 271.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVIII. 352.

völligem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreiben läßt. Er ist nicht krystallisirbar, hat einen angenehm aromatischen, stark bitteren Geschmack, schmilzt in der Wärme zu einem blafsgelben, öligen Liquidum, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, kochendes Wasser bekommt davon einen stark bitteren Geschmack; kalter Alkohol von 82 Procent löst ihn leicht auf; kalter Aether weniger leicht als Alkohol. Von sehr verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Scheidewasser löst ihn leicht auf, und concentrirte Schwefelsäure färbt ihn rothbraun. Von kaustischem Alkali wird er mit gelber Farbe aufgelöst, die bald in Braun übergeht.

Winckler \*) hat folgende Methode zur Darstellung eines harzfreien Aloëbitters angegeben: Man vermischt 1 Theil Aloë mit 10 Theilen krystallisirten schwefelsauren Natron und 16 Th. Wasser, und kocht, bis die Aloë aufgelöst ist. Beim Erkalten schlägt sich das Harz nieder und es krystallisirt Glaubersalz; das Aloëbitter aber bleibt in der Salzlösung. Das beim Erkalten abgesetzte wird nochmals mit 3 Th. Wasser gekocht, und die wiederum erkaltete Flüssigkeit zu der vorigen gegossen. Die Salzlösung wird in einer Porzellanschale im Wasserbade abgedampft; während der Concentration setzt sich das meiste Aloëbitter auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann abgenommen werden. Es wird alsdann in 82procent. Alkohol aufgelöst, und mit solchem auch das Glaubersalz behandelt; der Alkohol wird abdestillirt, und der bittere Stoff bleibt als ein klares, gelbliches Extract zurück, ungefähr 0,34 vom Gewicht der angewandten Aloë betragend.

---

\*) Trommdorff's N. Journ. d. Pharm. XXII. 1. 67.



Es enthält nur noch so wenig Harz, daß seine wässrige Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd kaum getrübt wird.

Farbstoff des  
Krapps.

Gaultier de Claubry und Persoz\*) haben über den Krapp Untersuchungen angestellt, und darin zwei Farbstoffe gefunden, die von den, von ihren Vorgängern beschriebenen verschieden sind, und wovon keiner Alizarin ist (vgl. Jahresb. 1828, p. 265.; 1829, p. 273., und 1830, p. 238.). Die Darstellung ist folgende: Man zerrührt feinen Krapp mit Wasser zu einem dünnen Brei und setzt, auf 100 Th. Krapp, 9 Th. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Diese Masse wird entweder mittelst eingeleiteter Wasserdämpfe oder unmittelbar gekocht, bis alles darin enthaltene Gummi in Stärkezucker verwandelt ist, worauf der Krapp auf das Filtrum genommen und so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der so behandelte Krapp wird nun mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, welches einen rothbraunen Farbstoff auszieht. Nachdem dieser ausgezogen und ausgewaschen ist, übergießt man den übrigen Krapp mit einer Lösung von Alaun in Wasser, und zieht ihn damit so lange aus, als sich noch neue Antheile der Lösung färben. Hierdurch wird ein sehr schöner, rosenrother Farbstoff ausgezogen. Aus den beiden erhaltenen Auflösungen werden die Farbstoffe durch Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie bilden beide zusammenhängende Massen mit glänzendem Bruch.

Der *rothbraune* Farbstoff ist in kochendheißem Wasser etwas weniger löslich, schlägt sich aber beim Erkalten nicht nieder. In Alkohol ist er löslich,

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 69.

und zwar besser in warmem als in kaltem. Bei gelinder Wärme abgedampft, hinterläßt diese Auflösung eine braune Masse, die grünes und kupferfarbenes Licht reflectirt. In Aether ist sie noch auflöslicher als in Alkohol, und mehr in warmem als in kaltem. Freiwillig verdunsten gelassen, setzt die Aetherlösung den Farbstoff in krystallinischen Nadeln ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung auf. Von kaustischem Alkali wird er leicht und mit rother Farbe aufgelöst; von kohlen-saurem Alkali mit orangerother Farbe. Von Säuren wird er daraus gefällt. In einer Alaunlösung ist er unlöslich. Bei der Destillation wird er zersetzt. Es sublimirt ein wenig Alizarin, im Uebrigen aber erhält man die gewöhnlichen Destillationsproducte der Pflanzenstoffe. Auf Zeugen bildet er eine ziegelrothe, nicht schöne, aber sehr dauerhafte Farbe, die nicht durch Chlor zerstört wird. Er ist in einer Lösung von Zinnchlorür auflöslich, und diese Auflösung färbt die Zeuge mit einer sehr beständigen, rothbraunen Farbe. Von einem Gemenge von Zinn-orydul und kaustischem Kali wird er ebenfalls mit safranrother Farbe aufgelöst. Ferner wird er noch von Schwefelwasserstoff-Ammonium und von aufgelöstem arseniksauren und arsenigsauren Kali aufgelöst.

Der *rosenrothe* Farbstoff ist eine harzähnliche Masse mit harzartigem Bruch, und bildet ein ganz prächtiges rosenrothes Pulver, von welchem sich vielleicht in der Malerei Gebrauch machen liesse. Bei der trockenen Destillation wird er mit Bildung derselben Producte, wie der vorhergehende, zersetzt. In Wasser ist er unlöslich. Von Alkohol wird er mit einer schönen kirschrothen Farbe aufgelöst.

Durch einen geringen Zusatz von Alkali wird die Farbe allmählig violett, und der Farbstoff fällt zuletzt nieder. Aether löst denselben mit noch tieferer rother Farbe auf. Sowohl die Alkohol- als die Aetherlösung setzt beim freiwilligen Verdunsten den Farbstoff in 4 bis 5 Linien langen Krystallen ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Kaustische Alkalien lösen ihn mit violetter Farbe auf, nach einiger Zeit aber scheidet er sich wieder aus. Von kohlensauren Alkalien wird er im Kochen aufgelöst, beim Erkalten schlägt er sich wieder nieder. Auch in den Lösungsmitteln für den rothbraunen Farbstoff ist er auflöslich, das Zinnchlorür ausgenommen; ferner ist er löslich in einer Alaunauflösung, worin der rothbraune unlöslich ist. Durch Schwefelsäure wird er daraus niedergeschlagen. Die Alaunlösung färbt die Zeuge schön rosenroth, aber weniger ächt als der braune. Auf dem kürzesten Wege lassen sich diese Substanzen erhalten, wenn man den Krapp mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt, zu welcher man ein wenig Zinnoxidul gesetzt hat; dadurch werden beide Farbstoffe erhalten und können durch Schwefelsäure zusammen niedergeschlagen werden. Aus dem Niederschlag scheidet man den rosenrothen Farbstoff mit einer Alaunlösung ab, welche den rothbraunen zurückklärt. In dieser Lösung der Krappfarbstoffe, in kaustischem Kali mit Zinnoxidul, nimmt in Alaun gebeiztes Zeug eine sehr tief rothbraune Farbe an.

**Vulpalin.**

Bebert \*) hat den gelben Farbstoff in *Evernia Vulpina* untersucht. Derselbe wird aus dem Moos mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Ver-

---

\*) Journ. de Pharm. XVII. 696.

Verdunsten der Auflösung in Krystallen erhalten. Er nennt ihn Vulpulin. So viel sich aus der Beschreibung entnehmen läßt, stimmt diese Substanz mit dem von Schrader entdeckten und beschriebenen gelben Farbstoff in *Parmelia Parietina* überein \*), und dürfte daher nicht mit einem Namen bezeichnet werden, der von einer seltenen Flechtenart, wie jene, hergeleitet ist.

Alms \*\*) hat seine Versuche über das Cinin fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 290.). Bei freiwilliger Verdunstung der Aetherlösung krystallisirt es in durchsichtigen, strohgelben, doppelt vierseitigen Pyramiden mit rhomboidaler Basis. Sein spec. Gewicht ist 1,257. Wiewohl es in kaltem Wasser unlöslich ist, so löst es sich doch in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Von Chlor wird es gebleicht. Bei längerer Einwirkung wird es aufgelöst, aber nach Verdunstung der Auflösung krystallisirt es. Von Schwefelsäure wird es zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure löst es sich auf, und man erhält nach dem Abdampfen Krystalle, die in Wasser löslicher sind, als es das Cinin vorher war. Aus diesen Lösungen wird es nicht durch Alkali gefällt. Die concentrirten Säuren zersetzen es. Essigsäure löst es leicht auf. Alms analysirte dasselbe, und fand es zusammengesetzt aus 51,34 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff und 38,90 Sauerstoff. Alms hat es Santonin genannt.

Das Salicin, dessen Entdeckung ich im vorigen Jahresb., p. 222., erwähnte, ist der Gegenstand noch mehrerer Untersuchungen gewesen. Braconnot

\*) Lehrb. d. Chemie, Bd. III. Abth. 2. p. 674.

\*\*) Brandes's Archiv, XXXIX. 190.

fand es nicht in allen Salixarten, und nach den anfänglich erhaltenen Angaben würde es in den in Schweden wachsenden Arten nicht vorhanden sein. Dahlström hat mehrere unserer schwedischen Salixarten untersucht, und hat es daraus in Menge erhalten; er fand es sogar in der gewöhnlichen Weide (*S. fragilis*). Die Rinde der dünnsten Zweige und des Stammes gibt am wenigsten und schwierigsten. Die Mitteläste geben am meisten und leichtesten. Man bereitet ein Wasserextract; dieses wird in Wasser aufgelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Erwärmung und Zumischung einer Lösung von reinem basischen essigsauren Blei befördert, mit welchem letzteren jedoch die Flüssigkeit nicht ausgefällt werden darf. Sie wird filtrirt und wieder zum Extract abgedampft, in Wasser gelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Bleisalz befördert. Dies wird noch einige Male wiederholt, bis sich das Extract fast ohne Absatz auflöst. Alsdann wird die Flüssigkeit mit dem basischen Bleisalz fast ausgefällt, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und an einem kühlen Ort ruhig stehen gelassen, wobei das Salicin krystallisirt. Die Mutterlauge wird mit Wasser vermischt und genau mit basischem Bleisalz ausgefällt, worauf sie nach dem Abdampfen noch mehr Salicin gibt. Wird das Extract auf einmal ausgefällt, und kommt das Bleisalz im Ueberschuß hinzu, so gewinnt man weit weniger Salicin. Geschieht die Operation im Winter, und wird das meiste Wasser durch Gefrieren als Eis abgeschieden, so erhält man das Salicin leichter weiß und vom Weidengeruch frei, der ihm sonst sehr hartnäckig anhängt. Das Salicin aus Espenrinde hat diesen Geruch nicht.

Eine andere Bereitungsart des Salicins, die Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, ist folgende von

**Nees v. Esenbeck d. j. \*)**. Man behandelt ein concentrirtes Decoct von Weidenrinde mit Kalkmilch, welche sich mit dem Gerbstoff der Rinde zu einem basischen unlöslichen Körper verbindet. Das Gemische wird geseiht, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und alsdann mit Alkohol vermischt, welcher das Gummi niederschlägt; der Alkohol wird entweder in einem offenen oder in einem Destillationsgefäße abgedampft. Der Rückstand ist gelb und gibt nach gehöriger Concentration krystallisirtes Salicin, welches man durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, mit ganz wenigem kalten Wasser auswäscht, und, wenn man will, nochmals in Wasser auflöst und umkrystallisirt. Noch einfacher bereitet man, nach demselben, das Salicin auf die Weise, daß man in eine Extractionspresse zuerst grobes Kohlenpulver, darüber ein feuchtes Gemenge von gepulverter Weidenrinde mit Kalkhydrat, und darüber Alkohol von 90 Proc. bringt. Alsdann preßt man die Flüssigkeit hindurch, gießt etwas Wasser auf den Rückstand, um die rückständige Alkoholsolution auszupressen, und destillirt die abgelaufene blasgelbe Flüssigkeit. Man erhält daraus blasgelbe Krystalle von Salicin, die durch etwas kaltes Wasser schneeweiß werden.

Außerdem sind noch mehrere Arbeiten über das Salicin herausgegeben worden. **Peschier \*\*)** hat zu zeigen gesucht, daß das Salicin eine Salzbasis ist. **Buchner und Herberger \*\*\*)** haben beweisen wollen, daß es aus zwei Körpern zusammengesetzt sei, von denen der eine eine Art schwa-

---

\*) Brandes's Archiv, XXXV. 129 u. 223.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 208.

\*\*\*) Buchner's Repert. XXXVII. 58.

cher Basis (ein Subalkaloid), und der andere eine Art Säure (eine Untersäure) sei. Liebig \*) hat nachgewiesen, daß diese Angaben ganz ungegründet sind. Auch Duflos \*\*) hat Versuche angegeben, die zeigen, daß das Salicin keine basischen Eigenschaften hat.

Jules Gay-Lussac \*\*\*) hat seine, gemeinschaftlich mit Pelouze angestellte Analyse vom Salicin (Jahresb. 1832, p. 285.) wiederholt. Er bekam nun folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,49	4	56,94
Wasserstoff	6,38	5	5,81
Sauerstoff	38,13	2	37,25.

Die Abweichung der Rechnung von dem gefundenen Resultat erfordert jedoch eine Wiederholung dieser Analyse.

Piperin.

Duflos †) hat das Verhalten des Piperins zu Säuren näher untersucht, und hat gezeigt, daß es durch Behandlung mit denselben keine basischen Eigenschaften bekommt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es größtentheils zerstört; aber von Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes Wasser vermischt ist, wird es, ohne Veränderung seiner Zusammensetzung, aufgelöst.

Henry und Plisson ††) haben das Piperin analysirt, und es aus Kohlenstoff 76,10, Wasserstoff 10,27 u. Sauerstoff 13,63 zusammengesetzt gefunden.

---

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIV. 41.

\*\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 214.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 111.

†) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 221.

††) Journ. de Pharm. XVII. 449.

Pfaff \*) hat eine Untersuchung über das Cafféin angestellt. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 6 Pfund grob gepulverte Kaffeebohnen werden 24 Stunden lang mit 18 Pfund Wasser digerirt, und dies 5 Mal wiederholt, indem man die beiden letzten Male jedesmal 9 Pfund Wasser nimmt. Die erhaltene Infusion wird zuerst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt, wobei die oben erwähnte Kaffesäure und der Kaffegerbstoff in Verbindung mit Bleioxyd abgeschieden werden. Durch Schwefelwasserstoffgas wird die filtrirte Lösung vom Blei befreit, dann bis zu 8 Pfund Rückstand abgedampft, kochend mit etwas kohlensaurem Kali gefällt, welches Talkerde und Kalkerde abscheidet, durch Blutlangenkoble filtrirt, noch weiter eingedampft und erkalten gelassen, wo das Cafféin krystallisirt. Die Mutterlauge gibt nach fernerer Verdunstung noch mehr Krystalle. Cafféin ist etwas gefärbt, wird aber farblos, wenn es in Alkohol von 70 Proc. aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen wird, wodurch man es in silberweißen, biegsamen Nadeln erhält. — Diese Darstellungsmethode unterscheidet sich von der von Garot angegebenen darin, daß aus der Lösung Kalkerde und Talkerde gefällt werden, wodurch der Verunreinigung des Cafféins mit essigsaurer Kalkerde vorgebeugt wird. In Betreff der Eigenschaften des Cafféins möge noch Folgendes aus Pfaff's Abhandlung angeführt werden: Sein Geschmack ist rein bitter, weder süßlich, zusammenziehend, noch widrig. Bei  $+19^{\circ}$  ist sein spec. Gewicht 1,23. Es ist in 50 Th. Wassers von mittlerer Temperatur löslich; aber in wasserfreiem Alkohol, Aether

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 487.



und flüchtigen Oelen ist es ganz unlöslich. Das beste Lösungsmittel ist ein Alkohol zwischen 60 und 80 Proc. Von Salpetersäure wird es nicht gelöst, selbst nicht im Kochen. Die Säure kann nachher abgedampft werden, und beim Erkalten schmilzt das Cafféin unverändert an, ohne daß sich eine Spur weder einer Pflanzensäure, noch von Vogel's Bitter zeigt. In Essigsäure löst sich das Cafféin leicht auf. Kaustische Lauge löst es in größerer Menge, als ein gleiches Volumen Wasser. Pfaff hat auch eine Analyse davon gemacht, durch, nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen, 44,4 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 20,8 Stickstoff, 28,2 Sauerstoff erhalten wurden. Dieses Resultat weicht von dem von Vogel's Bitter ab, indem es weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff und Wasserstoff gegeben, als Pelletier's und Dumas's Analyse (Jahresb. 1825, p. 174.).

**Kaffe-Aroma.** Ueber den eigenen, aromatisch riechenden Stoff, welcher den gebrannten Kaffe charakterisirt, von dem ich vorher bei der Kaffesäure anfuhr, daß ihn Pfaff für ein Zerstörungsproduct von Kaffesäure halte, hat Zenneck eine Untersuchung angestellt \*). Er sammelte diesen Stoff durch Verbindung mit Wasser auf, indem er feines Pulver von gebranntem Kaffe mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure oder Phosphorsäure mischte und aus einer Retorte destillirte. Dabei wurde ein Wasser erhalten, welches, außer dem Kaffe-Aroma, brenzlichen Essig enthielt, welcher mit Kupferoxyd oder Kupferoxyd weggenommen werden mußte, worauf die Flüssigkeit nochmals destillirt wurde. Das Destillat verhält sich zu Pflanzenfarben indifferent, und hat in hohem Grade das Kaffe-

\*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 347.

**Aroma.** Von Alkali wird dasselbe so gebunden, daß der Geruch verschwindet, aber Säuren entwickeln ihn wieder. Gleichwohl wird das Aroma nach mehrstündiger Vereinigung mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde zersetzt, und alsdann durch Säuren kein Kaffegeruch mehr daraus entwickelt.

Die im vorhergehenden Jahresb., p. 221, angeführten Versuche von Pelouze, über die sogenannte Senfsäure, haben eine neue Reihe von Versuchen veranlaßt, angestellt von den Entdeckern der Senfsäure, von Henry d. j. und Garot\*). Sie zeigen darin, daß es keine Senfsäure gibt, daß von den beschriebenen Salzen dieser Säure kein einziges existirt, daß Alles ein Irrthum war, entsprungen aus dem Vorurtheil, daß die Substanz, die sie Schwefelsenfsäure genannt hatten, saure Eigenschaften haben soll. Diese Substanz soll nicht mehr in dem Senföl, sondern in dem Senfsaamen selbst gesucht werden, welcher, nach ihren neueren Versuchen, keine Schwefelcyan-Verbindung enthält, wie es Pelouze wahrscheinlich zu machen suchte. Diesen neuen Körper haben sie *Sulfosinapisin* genannt, was wir ohne Anstand in *Sinapin* umändern können.

Sinapin.

Das Sinapin wird sowohl aus schwarzem, als aus weißem Senf, so wie aus *Turritis glabra* erhalten. Man kocht grob zerstoßenen Senf mit seinem 5 bis 6fachen Gewicht Wassers, filtrirt und preßt aus, und dampft im Wasserbade zur Honigconsistenz ab. Dieser Rückstand wird mit dem 6- bis 8fachen Volumen wasserfreien Alkohols vermischt, wobei Gummi, Farbstoff etc. ungelöst bleiben. Die

\*) Journ. de Pharm. XVII. 1. 271. 276.

**Alkohollösung** wird im Wasserbade abdestillirt und der syrupdicke Rückstand stehen gelassen, wobei das Sinapin allmählig in Krystallen anschießt. Man läßt die Mutterlauge abfließen, preßt die Krystalle aus, und löst sie dann in Alkohol, aus welchem sie beim freiwilligen Verdunsten reiner anschießen. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, kann dieß mehrere Male wiederholt werden. Aus der abgegossenen Mutterlauge kann nach neuem Abdampfen noch mehr Sinapin erhalten werden; dieses ist aber röthlich gefärbt von einem Fett, welches sich mit Aether ausziehen läßt.

Das Sinapin hat folgende Eigenschaften: Es ist weiß, leicht, voluminös, schmeckt anfänglich bitter, dann senfartig, ist sowohl in Wasser, als in Alkohol löslich, und krystallisirt aus beiden kochend-heiß gesättigten Auflösungen. Die Krystalle sind feine Nadeln, zu warzenförmigen oder blumenkohlähnlichen Vegetationen zusammengewachsen; sie krystallisiren aus sauren Lösungsmitteln mit Beibehaltung ihrer Eigenschaften. Das Sinapin besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; bei der trockenen Destillation gibt es Ammoniak, verbunden theils mit Kohlensäure, theils mit Schwefelwasserstoff. Wird seine Auflösung in Wasser mit etwas Chlor versetzt, so färbt sie sich braun, es bildet sich Schwefelsäure, und die Flüssigkeit bekommt den Geruch nach Blausäure. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, erhält man ein saures Liquidum, dessen Reactionen denen der Schwefelcyanwasserstoffsäure ähnlich sind. Von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst, die Flüssigkeit wird roth und enthält Schwefelsäure. Salzsäure löst dasselbe mit grüner Farbe und entwickelt in der Wärme Blausäure. Ueber

die Wirkung der Alkalien geben sie an, daß das Sinapin, in einer Kalilauge aufgelöst und destillirt, flüchtiges Senföl gebe, während ein Schwefelcyanur in der Retorte bleibe. Diese Angabe wurde von Robiquet und Boutron nicht bestätigt gefunden. Die Auflösung in kaustischem Kali wird zuerst rothgelb und dann grün, aber dessen ungeachtet kann nachher ein guter Theil vom Sinapin wieder erhalten werden, wenn das Alkali mit einer Säure gesättigt wird. Aus seiner Auflösung in Ammoniak wird es durch bloße Verdunstung erhalten. Wird eine trockene Verbindung von Kali mit Sinapin erhitzt, so bildet sich Schwefelcyanalcium. Eine Lösung von Sinapin röthet aufgelöste Eisenoxydsalze, fällt Kupferoxydsalze, desgleichen salpetersaures Queckeilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd mit weißer Farbe. Wird eine Lösung des letzteren Salzes mit einer Lösung von Sinapin genau ausgefällt, filtrirt, ein etwa vorhandener Ueberschuß von Silbersalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Säure mit Alkali oder kohlensaurem Kalk genau gesättigt, und die Auflösung abgedampft, so bleibt eine grüne organische Substanz zurück. Diese schöne Andeutung ließen sie indessen unbenutzt; sie begnügten sich, nur die Vermuthung zu äußern, daß das Sinapin vom Silbersalz in Schwefelcyan, welches sich in Verbindung mit Silber abschied, und in diese grüne Substanz zerlegt worden sei. Die Analyse gab für die Zusammensetzung des Sinapins: Kohlenstoff 57,920, Wasserstoff 7,795, Stickstoff 4,940, Schwefel 9,657, Sauerstoff 19,688. — Wiewohl nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, daß eine Vereinigung so vieler Elemente nothwendig voraussetze, daß das Sinapin wenigstens zwei zusammengesetzte Atome enthalte, das heißt, daß

es ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung sei, so ist doch diese letztere Ansicht sehr wahrscheinlich.

Diese Versuche sind nicht ohne Wiederholungen von Seiten Anderer geblieben. Fauré \*), so wie Robiquet und Boutron Charlard \*\*) haben diese Angaben noch bestätigt und weiter ausgedehnt. Ihre Hauptabsicht war dabei, darzuthun, daß das flüchtige Senföl im Senfsaamen eben so wenig fertig gebildet enthalten sei, wie das Bittermandelöl in den bitteren Mandeln; und auf eine entscheidende Weise haben sie gezeigt, daß das Senföl erst durch den Einfluß des Wassers gebildet werde \*\*\*). Sie zeigten, daß wenn Senf zuerst vom fetten Oel (welches nichts vom flüchtigen enthält) befreit, und dann mit Alkohol ausgezogen wird, in diesem keine Spur flüchtiges Oel zu finden ist, und daß alsdann auch der Rückstand bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Oel gibt. Vermischt man das Wasser, womit der Senf vor der Destillation angerührt wird, mit einer Mineralsäure oder einem Alkali, so erhält man bei der Destillation ebenfalls keine Spur flüchtigen Oels, wiewohl das schon gebildete Senföl weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt wird. Welchen Antheil das Sinapin bei der Bildung des Oels habe, ist nicht ausgemacht; Fauré fand, daß das nach dem Abde-

---

\*) Journ. de Pharm. XVII. 299.

\*\*) A. a. O. 279.

\*\*\*) Crenzburg (in Buchner's Repert. XXXVII. 142.) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß der Senf, wenn man ihn einige Tage lang mit Wasser in Berührung läßt, so daß darin eine Gährung entsteht, bei der Destillation noch mehr flüchtiges Oel liefert.

stilliren des flüchtigen Oels in dem Destillationsgefäße zurückbleibende Decoct von schwarzem Senf, auf die obige Weise behandelt, noch Sinapin lieferte.

Robiquet's und Boutron's Untersuchung enthält außerdem noch manche wichtige Beiträge zur Kenntniss des Senfs. Sie pressten aus dem Senf das fette Oel aus; die rückständige Masse wurde zuerst mit Aether behandelt, welcher, außer dem rückständigen Oel, einen röthlichen, fettartigen Körper auszog, welcher sich, nach Verdunstung des Aethers, vermittelst kalten Alkohols aus dem Oel ausziehen ließ. Nach Verdunstung des Alkohols blieb er zurück; er besaß keinen Geruch, aber einen scharfen, meerrettigartigen Geschmack. Er war nicht flüchtig. Enthielt der zu seiner Ausziehung angewandte Aether etwas Säure, so besaß die scharfe Substanz zugleich die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, ohne daß jedoch eine Spur von Sinapin darin zu entdecken war. — Mit der mit Aether behandelten Masse färbt sich Alkohol dunkelroth, und aus der bis zur Syrupsconsistenz abgedampften Lösung krystallisirt Sinapin.

Wurde dagegen die durch Auspressen vom fetten Oel befreite Masse mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, so wurde eine grüngelbe Auflösung erhalten, aus welcher nach einigen Stunden eine Substanz herauskrystallisirte, die zwar in vieler Hinsicht dem Sinapin, so wie es oben beschrieben ist, gleich, in anderer Hinsicht aber davon abwich. Es war nun alle Schärfe des Sinapins verschwunden, ohne daß sich der mit Aether ausziehbare scharfe Körper in der Alkohollösung auffinden ließ, aus welchem Verhalten hervorzugehen scheint, daß man bei der Behandlung des Senfs mit ungleichen Lösungsmitteln ungleich beschaffene Producte erhalte.

Das auf die letztere Art mit wasserfreiem Alkohol ausgezogene Sinapin krystallisirte in gelben Krystallen, die sich mit Aether von etwas Fett befreien ließen. In Alkohol war es weniger löslich, als das zuvor erwähnte, und als das nach vorhergegangener Behandlung mit Aether erhaltene; aus seiner Lösung in Wasser krystallisirte es nicht mehr, sondern diese trocknete zu einem gelben, firnissartigen Ueberzug ein, der zuletzt in Schuppen vom Glase abfiel, und die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, fehlte ihm gänzlich. Im Uebrigen besaß es die anderen Eigenschaften des Sinapins. Bei der Analyse wurde darin eben so viel Schwefel wie im vorhergehenden gefunden, aber weniger Stickstoff, nämlich: Kohlenstoff 54,00, Wasserstoff 10,65, Stickstoff 2,84, Schwefel 9,37, Sauerstoff 23,14.

Fauré, der seine Versuche mit schwarzem Senf anstellte, fand, daß derselbe, nach Ausziehung mit Aether, den größten Theil seiner Schärfe behalten hatte, und mit dieser das Vermögen, mit Wasser flüchtiges Oel zu bilden. Wird er dagegen, nach der Behandlung mit Aether, mit Alkohol ausgezogen, so zieht dieser, außer anderen Substanzen, auch Sinapin aus. Wird er zuerst mit Alkohol behandelt, so zieht dieser alle Schärfe aus, und dann kann kein flüchtiges Oel erhalten werden; aus dem Alkohol bekommt man auch alsdann Sinapin. Da Fauré, wie erwähnt, vergebens versucht hatte, aus dem mit saurem oder alkalischem Wasser gemengten Senf Senföl abzudestilliren, so untersuchte er das Decoct und fand, daß Alkali aus dem sauren, und Säure aus dem alkalischen eine Substanz niederschlägt, die von kochendem Alkohol mit himmelblauer Farbe aufgelöst wird, und die nach Verdunstung des Al-

kohols mit grüner Farbe und mit ein wenig Sinapin gemengt zurückbleibt.

In der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii*, einem der *Ipecacuanha* ähnlich guten Brechmittel, hat Duncan \*) eine eigene, nicht krystallisirende Substanz gefunden, die er *Mudarin* nennt. Dasselbe wird auf die Weise erhalten, daß das Alkohol-Extract mit Wasser behandelt wird, welches Harz zurückläßt und das Mudarin auflöst. Nach Verdunstung des Wassers bleibt es in Gestalt einer durchsichtigen, hellbraunen, gesprungenen, extractartigen Substanz zurück, die sich vom Gefäße leicht ablöst. Es ist geruchlos, hat aber einen ekelhaften bitteren Geschmack. In kaltem Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft, daß ihre etwas concentrirte wässrige Auflösung beim allmäligen Erhitzen schon bei  $+23^{\circ},3$  unklar wird. Bei  $+32^{\circ}$  hat sie ihre Durchsichtigkeit verloren, bei  $+35^{\circ}$  gelatinirt sie, bei  $+37^{\circ}$  zieht sich das Coagulum zusammen und die Flüssigkeit wird frei, bei  $+82^{\circ},35$  ist es zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz zusammengezogen, die beim Siedepunkt des Wassers so bleibt. Dabei hat das Mudarin eine analoge Veränderung wie das geronnene Eiweiß erlitten, so daß es sich beim Erkalten nicht wieder auflöst, und sich die getrühte Auflösung dabei nicht klärt, und daß es sich in frisch aufgegossenem Wasser nicht sogleich wieder auflöst. Nach einigen Tagen indessen löst es sich wieder auf. Von Weingeist wird die Löslichkeit sogleich wieder hergestellt, aber das Gerinnungs-

*Mudarin.*

---

\*) Phil. Mag. and Annals of Phil. X. 465.



Phänomen findet nicht statt, so lange die w Lösung Weingeist enthält, welcher erst abged werden muß. Man findet nicht angegeben, der gekochten Flüssigkeit, woraus sich das M abgeschieden hat, etwas zurückbleibt.

Krystallisirter Stoff aus Elaterium.

Hennel \*) hat einen krystallisirten Stoff entdeckt, der sich mit dem Elaterium aus dem gepressten Saft der Springgurke ausscheidet. Er trahirte 100 Gran Elaterium mit Alkohol von so lange er noch davon Geschmack oder Farbe kam. Der grössere Theil des Alkohols wurde der Auflösung abdestillirt, worauf diese beim Erkalten Krystalle absetzte, die durch Blattgrün grün gefärbt waren, welches sich jedoch durch wiederholtes Abwaschen mit kleinen Antheilen kalten Aethers wegnehmen liess, wovon 2 Unzen verbraucht wurden. Es blieben 40 Gran feine weisse Krystalle zurück. Der Aether, so wie der Alkohol, wurden nach dem Verdunsten ein grüngefärbtes Oel hinterlassen, in welchem die medicinische Kraft des Elateriums enthalten ist.

Der krystallisirte Stoff hat einen bitteren Geschmack, schmilzt zwischen  $+150^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  entzündlich und verbrennt mit russender Flamme. Er scheint keine basischen Eigenschaften zu haben. In Wasser ist er wenig oder nicht löslich; er löst sich dagegen in seinem 5fachen Gewicht kalten, dem 2fachen Gewicht kochenden Alkohols von  $40^{\circ}$  auf; aus der gesättigten Lösung setzt er sich in Krystallen ab. 100 Th. kalten Aethers lösen nur 0,8 auf. In verdünnten Säuren ist er nicht löslich, auch in Wasser. Seine Auflösung in Alkohol trübt

\*) Journal of the roy. Inst. I. 532.

die Salze von Blei, Silber oder Eisen. Nach Hennel besteht er aus Kohlenstoff 17, Wasserstoff 11 und Sauerstoff 18; es ist aber nicht angegeben, ob hiermit Anzahl der Atome oder relative Gewichte verstanden sind. Das Elaterium fand Hennel zusammengesetzt aus 0,44 krystallisirter Substanz, 0,17 wirksamem Harz mit Blattgrün, 0,06 Stärke und 0,27 Faserstoff.

Eine andere Untersuchung ist von Morries \*) angestellt worden, welcher dieselbe krystallisirte Substanz erhielt, der sie aber nicht von dem mitfolgenden Harz durch Aether zu trennen verstand. Zur Darstellung derselben schreibt er übrigens vor, das Elaterium mit Alkohol von 0,825 zu extrahiren, zur Consistenz von Oel abzudampfen und die Masse in kochendes Wasser zu gießen, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildet, der sich beim Erkalten des Wassers noch vermehrt. Morries fand darin das Wirksame des Elateriums.

Emmet \*\*) hat aus der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* einen eigenen krystallinischen Stoff ausgezogen, den er *Liriodendrin* nennt. Man extrahirt die Rinde mit Alkohol, destillirt diesen dann ab, und concentrirt zuletzt in einem offenen Gefäße zur Honigdicke. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche *Liriodendrin* enthalten, und welche man besonders nimmt. Zu der eingekochten Flüssigkeit werden einige Tropfen Ammoniak gesetzt, welches das übrige *Liriodendrin* sogleich niederschlägt. Es wird, zur Ausziehung von Harz und Farbstoff, mit einer wässrigen Lösung von kaustischem Kali so lange gewa-

\*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXVII. 163.

\*\*) Journ. de Pharm. XVII. 400.

schen, als sich diese noch färbt. Der Rückstand wird getrocknet und bei einer Temperatur von  $+38^{\circ}$  in concentrirtem Alkohol aufgelöst. Die Lösung ist olivengrün, sie wird mit Wasser vermischt, bis sie wie eine weiße Milch geworden ist; beim Erkalten setzt sich alsdann das Liriodendrin in Krystallen, oder wenn nicht Wasser genug vorhanden war, als ein bräunliches, harzartiges Magma ab. Die milchige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgossen; diese bilden feine Blättchen, ähnlich der Borsäure, und werden durch Umkrystallisiren nadelförmig oder in kleinen rechtwinkligen Tafeln erhalten. Aus der milchigen Flüssigkeit erhält man zwar noch mehr Liriodendrin, aber nicht so rein. Die Rinde scheint davon 6 Proc. zu enthalten, wovon aber nur die Hälfte in reinen Krystallen erhalten wird. Diese Substanz, deren Darstellung wohl bedeutend verbessert werden könnte, besitzt einen bitteren Geschmack, der erst nach einer Weile in seiner ganzen Stärke bemerkbar wird. Es schmilzt bei  $+83^{\circ}$ . Bei einer wenig höheren Temperatur gibt es einen weißen Rauch, der sich als ein durchsichtiger, farbloser Ueberzug condensirt. Ein Theil aber wird zersetzt und hinterläßt eine braune, harte, harzartige, nicht flüchtige Masse. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kochendheißem. Seine besten Lösungsmittel sind Alkohol und Aether. Die Lösungen sind farblos und reagiren weder sauer noch alkalisch. Jod färbt die Lösung gelb. Chlor verwandelt es in Harz. Salpetersäure soll es ohne Zersetzung auflösen, und soll davon abgeraucht werden können. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz, und von Salzsäure in eine grüne Materie verwandelt. Von Al-

ka-

kalien wird es nicht mehr aufgelöst als von Wasser, aber sie fangen bald an es zu zersetzen.

Bei der Destillation der Bucheln mit Wasser erhielt Herberger \*) eine flüchtige Substanz, die er *Fagin* nennt. Sie hat einen bitteren Geschmack, einen unangenehmen Geruch und narkotische Eigenschaften; in Verbindung mit Säuren verliert sie den Geruch, und durch andere Basen wird er wieder hervorgerufen. Sie soll giftig sein. Es ist darüber eine ausführlichere und genauere Untersuchung erforderlich.

In der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* ist von Osann eine krystallisirende Substanz entdeckt worden, die Wackenroder \*\*, der sie näher untersucht hat, *Imperatorin* nennt. Die grob gepulverte Wurzel wird in einer Extractionspresse mit ihrem 2 bis 3fachen Gewicht Aethers ausgezogen. Der Aether wird bis zu  $\frac{1}{2}$  Rückstand abdestillirt; beim freiwilligen Verdunsten des letzteren krystallisirt das *Imperatorin*. Der Aether enthält ein grüngelbes Oel aufgelöst, welches sich den Krystallen leicht beimischt, und wovon sie entweder durch neue Auflösung in Aether und freiwillige Verdunstung, oder auf die Weise befreit werden, daß man sie mit 90procentigem kalten Alkohol behandelt, welcher das Oel auflöst, worauf man die Krystalle in kochendheißem Alkohol auflöst und krystallisiren läßt. Auch kann man es ziemlich rein erhalten, wenn man die unreinen Krystalle in 80procentigem kochenden Alkohol auflöst und krystallisirt. Es behält gern einen Antheil vom flüchtigen Oel der Wurzel zurück; durch Schmelzen läßt es sich ver-

\*) Brandes's Archiv, XXXV. 149.

\*\*) A. a. O. XXXVII. 341.

flüchtigen, worauf man die Masse auflöst und krystallisiren läßt. Vermittelst einer kalten Lauge von kaustischem Kali kann man das fette Oel ausziehen, worauf das Alkali mit kaltem Weingeist abgewaschen, und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst wird.

Das Imperatorin bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige, geschobene 4seitige Prismen, schmeckt brennend und pfefferartig, ist geruchlos und schmilzt bei  $+75^{\circ}$  unter Ausstossung von Dämpfen, die zum Niesen reizen. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, gibt aber dabei kein Ammoniak. In Wasser ist es nicht löslich. Alkohol von 80 Proc. löst bei  $+15^{\circ}$  0,0711 seines Gewichts davon auf. Die Lösung zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und wird von Wasser gefällt. Von Aether, Terpenthinöl und Baumöl wird es aufgelöst. Kaustisches Ammoniak löst wenig davon auf. Eine warme Lauge von kaustischem Kali löst es vollständig auf, und Säuren schlagen es daraus unverändert nieder. Mit Jod verbindet es sich zu einer rothbraunen Masse, von welcher jedoch das Jod in der Wärme verfliegt. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf. Wasser fällt es pomeranzenroth. Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf, und Wasser fällt es daraus in käsigen Flocken. Wackenroder hat dasselbe mit dem Piperin verglichen, mit welchem es in einiger Hinsicht Aehnlichkeit hat.

Schillerstoff.

Die im Jahresb. 1829, p. 279, erwähnte Substanz, die man Schillerstoff genannt hat, ist von Minor \*) aus der Kastanienrinde (Aescul. Hippocast.) ausgezogen worden. Die Infusion wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, durch Schwe-

\*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 130.

felwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, worauf sie zu einer mit weissen Krystallen erfüllten Masse erstarrt. Mit ganz wenigem destillirten Wasser angerührt, wird die Masse dünner, ohne dass sich die Krystalle auflösen, und diese können dann auf ein Filtrum genommen und ausgepresst werden. Die charakteristische Eigenschaft dieser Substanz besteht darin, dass selbst eine höchst geringe Quantität davon, in Wasser aufgelöst, eine Flüssigkeit bildet, welche im Durchsehen schwach gelb ist, im zurückgeworfenen Licht aber schön blau schillert. Wasser löst indessen nicht mehr als  $\frac{1}{100}$  auf, wasserfreier Alkohol  $\frac{1}{100}$ , 82procent. Alkohol  $\frac{1}{100}$ , und Spiritus vini rectificatus  $\frac{1}{30}$ . In Aether und Terpenthinöl ist sie unlöslich. Säuren benehmen der Auflösung die Eigenschaft zu schillern, aber Alkali stellt sie wieder her. — Unbekannt mit Minor's Versuchen, hat Dahlström dieselbe Substanz dargestellt, und mir eine ziemlich bedeutende Quantität davon mitgetheilt. Er schlägt dafür den Namen *Aesculin* vor.

Bley \*) hat die Krystalle aus den Schoten von Epidendron Vanilla, die man dem bloßen Ansehen nach für Benzoësäure hielt, untersucht, und hat gefunden, dass sie nicht sauer, sondern eine eigene Art Stearopten sind, welches in Alkohol, in Aether und in Wasser schwerlöslich ist. Es verdient mit dem Styracin verglichen zu werden. Krystalle in der Vanille.

Bei einer Analyse der Berberitzenwurzel haben Buchner und Herberger \*\*) eine Substanz ausgezogen, die sie *Berberin* nennen. Man bereitet Berberin.

\*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 132.

\*\*) Buchner's Repertorium, XXXVI. 34.

ein Alkoholextract von der Wurzel, zieht es mit Wasser aus, versetzt die gelbe Lösung mit etwas Ammoniak, welches einen pulverförmigen, braunen, absatzartigen Körper niederschlägt, trocknet darauf die Flüssigkeit ein, und löst das Berberin in Alkohol auf, welcher dabei eine geringe Portion ungelöst läßt. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt das Berberin rein zurück. Es gleicht einem Extract, ist braungelb, in dünnen Scheiben mit gelber Farbe durchsichtig, riecht nach der Wurzel, schmeckt bitter und wird an der Luft weich. In Wasser und in Alkohol ist es löslich, nicht in Aether. Die Lösung ist braungelb und wird von Alkali rothbraun, wie Rhabarber-Infusion. Säuren stellen die Farbe wieder her. Mit Bleiessig gefällt, oder mit Bleioxyd digerirt und vom Oxyd wieder geschieden, hat das Berberin veränderte Eigenschaften bekommen. Von neutralem essigsauren Blei wird es nicht gefällt. Von Zinnchlorür und von salpetersaurem Wismuthoxyd wird es mit gelber Farbe gefällt. Cyancalcium und Cyaneisenkalium coaguliren seine wässrige Auflösung. Quecksilbercyanid trübt sie nicht. Von Gerbstoff dagegen wird es mit hellgelber Farbe gefällt. Es bestand aus Kohlenstoff 60,3, Wasserstoff 4,4, Stickstoff 13,2, Sauerstoff 22,1.

#### Asparagin.

Kodwelfs \*) hat das Asparagin analysirt. Er fand, daß die Krystalle, bei einer  $+90^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur, ein ganz ammoniakfreies Wasser verloren und zu einem weissen Mehl zerfielen. Die Menge des Wassers betrug 0,1324 vom Gewicht der Krystalle. Das wasserfreie Asparagin war zusammengesetzt aus Kohlenstoff 38,019, Wasserstoff 6,264, Stickstoff 19,957, Sauerstoff 35,760.

---

\*) Geiger's Magazin, XXXV. 42.

Dies stimmt nahe mit dem Verhältniß überein, daß das Asparagin 3 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält, in welchem Fall sich das Resultat der Analyse der Formel  $C^4H^4NO^3$  nähert. — Sonderbarerweise nähert sich auch Henry's und Plisson's Analyse (Jahresb. 1832, p. 291.) dieser Formel, obgleich sie in dem krystallisirten Asparagin kein Wasser fanden.

Bei einer Analyse der Mohrrüben hat Wakenroder \*) eine eigene krystallisirende Substanz darin gefunden, welche die Ursache der gelben Farbe der Wurzel ist; er hat sie *Carotin* genannt. Man erhält es aus dem Coagulum, welches sich beim Erhitzen aus dem ausgepressten Saft bildet. Von diesem Coagulum beträgt das Carotin 5,35 Proc., und läßt sich daraus durch Aether ausziehen. Auch kann man die zerriebenen Mohrrüben mit kaltem Wasser auswaschen, den Rückstand trocknen und das Carotin daraus mit Aether ausziehen. In beiden Fällen läßt man den Aether verdunsten, bringt das goldgelbe Gemische von Carotin und Fett einige Minuten lang mit kaustischem Ammoniak in Berührung, welches das meiste Fett auflöst, und löst das Ungelöste in Aether, den man, um die Verdunstung zu verlangsamen, mit ein wenig Alkohol vermischt; nach dem freiwilligen Verdunsten bleiben kleine, von Fett umgebene, rubinrothe Krystalle von Carotin zurück. Man wiederholt die Behandlung mit Ammoniak und Aether nochmals; in dem Grade als das Fett entfernt wird, wird das Carotin in Aether schwerlöslicher. Vielleicht könnten diese Krystalle auf Löschpapier von dem meisten Fett befreit werden. Das Carotin bildet kleine, rubinrothe Schup-

Carotin.

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 144.



pen, ohne Geruch und Geschmack; in der Wärme erweicht es, ohne zu schmelzen; es ist nicht flüchtig und wird bei höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es unlöslich; von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es fast nur zufolge des eingemengten fetten Oeles aufgelöst; dagegen ist es in fetten Oelen sehr leichtlöslich. Die gelbe Farbe, welche die Butter durch Mohrrüben erlangt, rührt von aufgelöstem Carotin her. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf. Für sich wird es nicht von der Luft und vom Sonnenlicht verändert, aber in seiner Auflösung in fettem Oel wird es sehr rasch zerstört, in dem Grade als das Fett ranzig wird.

#### Granadin.

Bei einer Analyse der Wurzelrinde des Granatbaumes hat Latour de Trie \*) einen krystallisirten Stoff gefunden, den er für eigenthümlich hält und den er Granadin nennt. Er ist schon vorher von Mitouart beobachtet und für Mannazucker erklärt worden. Nicht genug, daß dies die Aufmerksamkeit erregen mußte, auch alle Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Mannazuckers überein, und selbst die Analyse, von Guiart d. j., weicht nicht (mit Ausnahme eines zufälligen Stickstoffgehalts von 1 Proc.) von Prout's Analyse des Mannazuckers ab.

#### Flechtenbitter.

Herberger \*) hat einige Untersuchungen über das Flechtenbitter aus dem isländischen Moos angestellt; er nennt es Ceratrin. Das Bemerkenswerthe aus dieser Untersuchung ist, daß diese Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine braune, pulverförmige, geschmack- und geruchlose Masse verwandelt wird. Auch durch Kochen mit

\*) Journ. de Pharm. XVII. 601.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVI. 226.

Alkohol werden ihre Eigenschaften verändert, und nach Verdunstung des Alkohols bleibt eine harzartige Materie von gleicher Beschaffenheit mit dem braunen Pulver zurück. Herberger hat salzartige Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure hervorzubringen gesucht, die jedoch bei näherer Prüfung alle wieder zu Nichts werden möchten.

Crouseilles \*) hat in den Blättern von *Amygdalus Persica* eine eigene Substanz gefunden, die er für eigenthümlich hält. Die Blätter werden mit Wasser gekocht, das Decoct mit Bleizucker-Lösung gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, im Kochen mit reiner Magnesia gesättigt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, und diese Auflösung zur Syrupsdicke abgedampft. Sie ist grasgrün, aber beim völligen Eintrocknen verliert sich diese Farbe, und es bleibt eine bräunliche, harte, gummiartige Substanz von süßlich bitterem Geschmack zurück, die an der Luft feucht wird (von eingemengtem essigsauren Kali und essigsaurer Talkerde), und in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich ist.

Eigene Substanz aus *Amygdalus Persica*.

Biltz \*\*) hat Analysen vom Opium angestellt, und zwar sowohl von orientalischem, als solchem, welches zu Erfurt aus Mohn erhalten war, mit folgenden Resultaten:

Analyse von Opium.

---

\*) Journ. de Chim. med. VII. 22.

\*\*) Trommsdorff's N. Jour. der Pharm. XXIII. 245.

## Bestandtheile.

	Orientalisches Opium.	Op. von blauem Mohn gesammelt zu Erfurt 1839.	Deagl. gesamm- melt 1839.	Op. von weissen Mohn gesammelt zu Erfurt 1839.
Morphin . . . . .	9,25	20,00	16,50	8,00
Narcotin . . . . .	7,50	6,25	9,50	3,00
Mekonsäure (unrein) . . . . .	13,75	18,00	15,00	15,00
Extractivstoff, bitterer . . . . .	6,50	5,00	12,75	4,00
Extractivstoff, weniger bitter . . . . .	15,50	3,50	7,00	6,00
Extract-Absatz . . . . .	7,75	4,75	3,75	2,00
Pflanzeneiweiss . . . . .	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel) . . . . .	6,25	7,65	9,75	6,00
Gautschuck . . . . .	2,00	10,50	3,25	4,00
Gummi mit Kalk . . . . .	1,25	0,85	0,80	1,00
Schwefelsaures Kali . . . . .	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphor. Kalk-, Eisenoxyd-, Thonerde . . . . .	1,50	1,85	1,50	1,00
Pflanzenfaser und fremde Stoffe . . . . .	3,75	0,80	0,75	1,00
Ammoniak u. flüchtiges Oel, Spuren . . . . .				
Verlust . . . . .	3,00	1,10	4,10	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Als allgemeine Resultate dieser Analysen für Biltz an: 1) dafs offenbar das europäische Opium an Morphin nicht ärmer ist, als das orientalische; 2) dafs Opium von derselben Mohnart, hinsichtlich der relativen Menge der Bestandtheile, nicht verschieden kommen gleich ist; 3) dafs von kaltem Wasser Morphin vollständig aus dem Opium ausgezogen wird, und dafs ein Zusatz von Säure dabei hinderlich als vortheilhaft ist; 4) dafs die Wirkungen des Extractivstoffes mehr Aufmerksamkeit verdienen scheinen, als man bisher darauf verwandt hat, indem er an der medicinischen Kraft des Opiums gewifs Theil hat; 5) dafs es aus diesen Analysen höchst wahrscheinlich wird, dafs das orientalische Opium nicht durch Auskochen des Mohns, sondern so, wie Biltz sein Opium gewann, nämlich durch Einschnitte in die Saamenkapseln, gewonnen wird.

Mittel, welche Braconnot \*) hat den Einfluss verschiedener

\*) Journ. de Ch. med. VII. 705.

Substanzen auf die Weingährung untersucht.  $\frac{1}{2}$  die Gährung  
 chlorigsaurer Kalkerde in der Flüssigkeit aufgelöst, verhindern.  
 verhinderte gänzlich die Gährung. Selbst eine Röhre,  
 welche ein wenig von diesem Salz enthielt, verhin-  
 derte, in dasselbe Gefäß mit der Flüssigkeit ge-  
 stellt, die Gährung.

Salpetrige und schweflige Säure besitzen in dem-  
 selben Grade dieses Vermögen, und selbst Schwefel-  
 blumen, zu der gährenden Flüssigkeit gemischt,  
 verhindern den Fortgang der Gährung.

Am kräftigsten von allen wirken jedoch Queck-  
 silberchlorid und arsenige Säure; schon  $\frac{1}{1000}$  von  
 einem derselben, zum Traubensaft gemischt, verhin-  
 derte die Gährung gänzlich.

Schwefelsäure, Salzsäure, Campher, Terpen-  
 thinöl, Quecksilber, Phosphor etc. wirkten nicht  
 hindernd.

Döbereiner\*) hat angegeben, daß sich in *Gährung u.*  
 allen gegohrnen Getränken Ammoniak findet, und *deren Pro-*  
 in um so größerer Menge, bei je höherer Tempe- *dukte.*  
 ratur die Gährung vor sich ging. Man kann sich, *Ammoniak in*  
 sagt er, von der Gegenwart des Ammoniaks über- *gegohrnen*  
 zeugen, wenn man die gegohrne Flüssigkeit mit Kali *Getränken.*  
 vermischt und destillirt; vermischt man alsdann das  
 zuerst Uebergegangene mit Platinchlorid, so bildet  
 sich sogleich Platinsalmiak. Diefes erklärt, was aus  
 dem Stickstoff des Pflanzenleimes wird, welcher in  
 Thénard's Versuchen verschwand. Außerdem gibt  
 Döbereiner an, daß alter Rheinwein Sauerstoff-  
 äther enthalte. Daß Essigäther im Wein vorkommt,  
 war bekannt.

Diejenige Art Hefe, die sich beim längeren *Analyse von*  
*Hefe.*

\*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 475.

Liegen des Weins auf Fässern absetzt, besteht, nach der Analyse von Braconnot \*), aus:

Pflanzeneiweiß, etwas verändert, und ein Theil in demselben Zustand, wie nach dem Gerinnen durch Wärme . . . . .	20,70
Weiches, grünes Fett, Blattgrün . . . . .	1,60
Wachsartiges Fett . . . . .	0,50
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	6,00
Weinsaurer Kalk . . . . .	5,25
Zweifach weinsaures Kali . . . . .	60,75
Weinsaure Talkerde . . . . .	0,40
Schwefelsaures u. phosphorsaures Kali . . . . .	2,80
Kieselerde, gemengt mit Sandkörnern . . . . .	2,00
Gummi, rother Farbstoff der Trauben, eisengrünender Gerbstoff in kleinen, unbestimmten Mengen.	
	<hr/> 100,00.

Das hierin vorkommende veränderte Pflanzeneiweiß unterscheidet sich, nach Braconnot's Versuch, darin von dem gewöhnlichen, daß es nicht von verdünnten Säuren aufgelöst und, wie Käsestoff, selbst von Essig gefällt wird, aber in Verbindung mit Kali gibt es nicht, wie jener, eine leimende Verbindung. Im Uebrigen ist es, wie Käsestoff, in Kalkwasser löslich; diese Lösung gerinnt aber beim Erhitzen, worauf das Geronnene nicht mehr von Alkali gelöst wird. Letzteres findet auch nicht mit Käsestoff statt. Braconnot hält einen geringen Gehalt vom Gerbstoff der Trauben in diesem Pflanzeneiweiß für die Ursache dieses abweichenden Verhaltens vom Käsestoff.

Uebrigens leugnet Braconnot auf das Be-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII 59.

stimmteste den von Couverchel (p. 198) angenommenen Stärkegehalt in den Trauben.

Ginjal \*) hat die besten portugiesischen Weine <sup>Alkoholgehalt im Wein,</sup> auf ihren Gehalt an Alkohol untersucht. Alle Angaben vor ihm, von Brande, Henderson, Prout, bestimmen den Alkoholgehalt höher, als er von Natur im Wein enthalten ist. Der höchste Gehalt, den Ginjal fand, ist 13,6 Proc. Alkohol von 0,825 spec. Gewicht. Was man in England darüber gefunden hat, war später zugemischt.

Göbel \*\*) hat eine Methode angegeben, zu <sup>Zu erkennen,</sup> erkennen, aus was für Material ein Weingeist <sup>woraus ein</sup> be- <sup>Weingeist</sup> reitet ist. Sie beruht auf folgendem Umstand. Je- <sup>destillirt ist.</sup> destillirt ist der Weingeist wird bei seiner Gewinnung mit einem Fuselöl vermischt, welches von ungleichen Pflanzenstoffen verschieden ist. Dieses Fuselöl kann mit kaustischem Alkali vereinigt, und der Weingeist von der Flüssigkeit abdestillirt werden, ohne daß das Oel mitfolgt, worauf das Fuselöl, durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure, abgeschieden und sein Geruch, zwar etwas verändert, aber stark und characteristisch hervorgerufen wird. Da Gerüche nicht beschrieben werden können, so ist erforderlich, daß derjenige, welcher hiervon Anwendung machen will, besondere Versuche anstelle mit Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein, Rum, Arrac etc., um diese verschiedenen Gerüche kennen zu lernen. Am besten ist es hierbei immer, mit demjenigen Weingeist, von dem man glaubt, daß er in Betracht komme, eine Gegenprobe zu machen. Um diese Prüfung anzustellen, nimmt man 2 bis 4 Loth Branntwein, löst 3 bis 6 Gran kau-

\*) Pharm. Centralblatt, II. 769.

\*\*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 225.

stisches Kali in etwas Wasser auf, und vermischt damit den Branntwein; alsdann kocht man das Gemische, bis aller Alkohol verflüchtigt, oder bis 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Drachmen Flüssigkeit übrig sind, worauf man sie erkalten läßt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Uebersättigung des Alkali's vermischt. Der Geruch des Fuselöls kommt alsdann hervor, nicht in der Art, wie ihn dasselbe vor der Vereinigung mit Kali hat, sondern anders, aber für jede Art Fuselöl bestimmt verschieden.

Reinigung des  
Weingeists  
vom Fuselöl.

Auf diese Erfahrung hat Göbel ferner eine Reinigungsart des Branntweins vom Fuselöl gegründet, die darin besteht, daß man zu dem nochmals zu destillirenden Branntwein, außer Kohle, ein wenig kaustische Kalilauge setzt, von welcher das Fuselöl bei der Destillation gebunden wird, und womit Göbel einen vollkommen reinen Alkohol erhalten haben will. Der Vorschlag ist so einfach und so wenig kostbar, daß er wohl Berücksichtigung verdient. Vielleicht könnte statt des Kali's Kalkhydrat angewendet werden.

Die im vorigen Jahresb., p. 301., angeführte Reinigungsmethode mit mangansaurem Kali ist von Erdmann \*) versucht und unanwendbar gefunden worden, aus dem Grunde, weil ein Antheil Alkohol, nachdem das Salz das Fuselöl zerstört hat, von dem noch übrigen Salz in Aether verwandelt wird, wodurch man stets einen Branntwein von verändertem Geschmack und Geruch erhält. Eine ähnliche, schon öfter gemachte Erfahrung, in Beziehung auf die Unanwendbarkeit des chlorigsauren Kalis, ist von Chryselius \*\*) gemacht worden.

\*) Pharm. Centralblatt, II. 685.

\*\*) A. a. O. p. 748.

Roucha's \*) hat bemerkt, daß nach beendigter Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol, z. B. wenn man in 8 bis 10 Th. Alkohol 1 Th. höchst concentrirte Salpetersäure eingetropft hat, und das Gemische zuletzt in's Sieden gerathen ist, dasselbe eine intensive und schön rothe Farbe annimmt, wenn man die Säure mit etwas Alkali übersättigt. Diefes kommt jedoch nicht dem Alkohol allein, sondern mehreren anderen Pflanzenstoffen, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, zu. Die rothfärbende Substanz ist noch nicht abgeschieden und untersucht worden.

Rother Stoff  
aus Alkohol  
und Salpeter-  
säure.

Durch eine Analyse des weinschwefelsauren Baryts haben Liebig und Wöhler \*\*) näher zu ermitteln gesucht, wie die Weinschwefelsäure zusammengesetzt betrachtet werden soll. Sie fanden, daß dieses Salz, welches in großen, wasserklaren, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt war, von seinem Krystallwasser nicht befreit werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, die schon über  $+20^{\circ}$  anfängt; zwischen  $25^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  wird es milchweiß, und läßt sich dann noch zu Pulver reiben, aber beim Wiederauflösen hinterläßt es schwefelsauren Baryt. Ueber  $+40^{\circ}$  hat es schon eine solche Zersetzung erlitten, daß es beim Zerreiben teigig, und in Folge frei gewordener Schwefelsäure an der Luft feucht wird. Dieses Resultat stimmt mit der im Jahresb. 1832, p. 305., angeführten Erfahrung von Serullas, daß sich dieses Salz, unter allmäliger Ausdünstung von Aether, in ein Gemenge von wasserhaltiger Schwefelsäure mit schwefelsaurem Baryt verwandelt, gut überein. Auf der anderen Seite steht es mit der Angabe von Dumas und Boul-

Weinschwefelsäure, Zusammensetzung.

\*) Journ. de Pharm. XVII. 117.

\*\*) Poggend. Annalen, XXII. 486.



lay (Jahresb. 1829, p. 286.) im Widerspruch, daß dieses Salz, welches nach ihren Versuchen 5 Atome Wasser enthält, beim Trocknen im luftleeren Raum bei  $+160^{\circ}$  nur 19 Proc. davon abgibt, und bei weiterer Erhöhung der Temperatur, in Folge von abgeschiedenem Weinöl, fettig werde. — Man darf hoffen, von Dumas sowohl über dieses, als über mehrere seiner anderen, mit interessanten theoretischen Ansichten überraschend übereinstimmenden analytischen Resultaten, die von anderen Chemikern vergebens gesucht wurden, künftig noch einmal eine Erklärung zu erhalten. Bei der von Liebig und Wöhler angestellten Analyse wurde erhalten:

		Atome	
Schwefelsaurer Baryt	54,986	1	
Freie Schwefelsäure	19,720	1	
Kohlenstoff	12,370	4	} = 2 At. Alkohol.
Wasserstoff	3,060	12	
Sauerstoff	9,864	2	

Hier konnten also in dem krystallisirten Salz nicht mehr als 2 Atome Wasser gefunden werden, wenn man das Uebrige als Kohlenwasserstoff,  $C^4H^8$ , betrachtet. Also 3 Atome Wasser weniger, als Dumas u. Boullay gefunden hatten. Dessen ungeachtet war bei dieser Analyse das Salz frisch bereitet und nur lufttrocken angewendet worden, so daß es ungefähr noch 1 Proc. Feuchtigkeit enthielt, nur um sicher zu wissen, daß noch keine Zersetzung eingetreten sei. Sie bemerken bei dieser Gelegenheit, daß man stets einen kleinen Ueberschuß von Schwefelsäure, das heißt etwas mehr als doppelt so viel, als die Baryterde sättigt, erhalte, was auch bei Gay-Lussac's Versuch über denselben Gegenstand der Fall gewesen ist. Dieser Umstand, des-

sen Ursache nicht ganz klar ist, im Fall er sich beständig zeigt und nicht durch Umkrystallisiren des Salzes wegfällt, erklären sie als eine Folge der Einmischung einer geringen Menge von Serullas's Sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné, d. h. schwefelsäurehaltigem Weinöl (Jahresb. 1830, p. 252.). Aus diesen Versuchen schliessen sie, dass die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. Alkohol besteht, von welchem das eine Atom Säure von Basen gesättigt wird, während das andere mit 2 Atomen Alkohol zu einer neutralen Verbindung verbunden bleibt. Als fernerer Beweis hierfür geben sie an, dass krystallisirter weinschwefelsaurer Baryt, mit einem Ueberschuss von wasserfreiem kohlensauren Kali zusammengerieben und in einem Destillationsgefäße erhitzt, ohne Schwärzung der Masse reinen Alkohol giebt, der nur einen unbedeutenden Geruch nach Aether hat. Und als weiteren Beweis gegen die lange angenommene, nun widerlegte Meinung, dass die Weinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte, führen sie an, dass eine Lösung von weinschwefelsaurem Baryt nicht von Chlor getrübt, der unterschwefelsaure Baryt aber davon gefällt wird. Sie bemerken, dass, wiewohl die Auflösung des weinschwefelsauren Baryts durch vorsichtige Verdunstung concentrirt werden kann, sich zuletzt doch etwas schwefelsaurer Baryt körnig absetze.

Duflos \*) hat bemerkt, dass der alkoholhal-Salpeteräther, tige Salpeteräther oder Aether nitrosus (nitricus der Pharm.) spirituosus, wenn er vollkommen von Wasser befreit wird, sich, ohne sauer zu werden, erhält, Seine Vorschrift zur Bereitung ist folgende: 2 Pfund feingeriebener Salpeter, 2 Pfund Schwefelsäure, zu-

Salpeteräther,  
der nicht  
sauer wird.

\*) Brandes's Archiv, XXXVI. 279., XXXVIII. 157.

vor bis auf 1,63 spec. Gewicht mit Wasser verdünnt, und 10 Pfund Alkohol von 95 bis 100 Proc. Alkoholgehalt, werden in einer Retorte mit einander vermischt, die mit einer geräumigen tubulirten Vorlage versehen ist, aus deren Tubus eine Röhre in Wasser geleitet wird. Das Gemische wird bei mäßiger Hitze bis nahe zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wird zuerst mit fein vertheiltem, trockenem Kalkhydrat vermischt, bis alle freie Säure gesättigt ist, und dann über 2 bis 3 Pfund feingeriebenen, wasserfreien, salpetersauren Kalk destillirt. Das zuerst übergehende  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{8}$  vom Gewicht des Destillats ist indessen sauer, und wird besonders genommen, worauf eine andere, vollkommen trockene Vorlage angelegt wird. Der nun übergehende Antheil ist nicht sauer, hat 0,808 bis 0,812 spec. Gewicht, und läßt sich Jahrelang aufbewahren, ohne sauer zu werden, so lange er nicht mit Wasser in Berührung kommt. Taucht man z. B. trocknes Lackmuspapier in diesen Spiritus, so wird es nicht davon geröthet; bringt man aber nachher einen Tropfen Wasser darauf, so wird der Fleck sogleich geröthet.

Braun\*) hat dieselbe Erfahrung gemacht. Spiritus nitri dulcis, den er über Chlorcalcium destillirt hatte, erhielt sich, ohne jemals sauer zu werden. Diese Verfahrungsweise ist jedoch von Duflos verworfen worden, weil, nach ihm, dadurch leicht eine Einmischung von Chlorwasserstoffäther veranlaßt werden kann, wodurch die Beschaffenheit des Präparats geändert wird. Der salpetersaure Kalk, einmal angeschafft und angewendet, kann nach vorher-

ge-

---

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 55.

gegangener Auflösung und Wiedereintrocknung unaufhörlich zu demselben Behuf angewendet werden.

Döbereiner \*) hat, unter dem Namen Hydrothionäther, ein Product beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Salzsäure mit Alkohol von 0,81 vermischt, in dem Gemische Schwefeleisen auflöst und nach 24 Stunden destillirt. Das Destillat riecht sehr stark nach Asa foetida, schmeckt nach Radischen, und wird mit Wasser milchig, worauf sich der gebildete Hydrothionäther in öartigen Tropfen absetzt, die zu Boden sinken, aber auf reinem Wasser schwimmen. Er riecht nach Asa foetida, ist brennbar, und verbreitet beim Verbrennen den Geruch nach schwefliger Säure. Diese Substanz verdient näher untersucht zu werden.

Hydrothion-  
äther.

Morin's Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers (Jahresb. 1832, p. 302.) haben eine Arbeit von Liebig veranlaßt, deren allgemeine Resultate im Laufe von 1831 \*\*) mitgetheilt sind, wovon ich aber das Specielle aus einer, vor angefangenem Druck dieses Berichtes angekommenen, erst in diesem Jahre gedruckten Abhandlung \*\*\*) entlehne. Liebig hat darin gezeigt, daß Morin's Versuchen lauter Irrthümer zu Grunde liegen; daß zwar, wenn ölbildendes Gas und Chlorgas, beide in reinem Zustande, über Wasser vermischt werden und sich zu Chloräther vereinigen, das Wasser sauer wird, aber nur ganz schwach, und keineswegs in dem Grade, als es der Fall sein müßte, wenn sich die Hälfte des Chlors in Salzsäure verwandelt hätte.

Chloräther.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 377.

\*\*) Poggend. Annal. XXIII. 444.

\*\*\*) Annalen der Pharmacie von Brandes, Geiger und Liebig, I. 182.

Außerdem ist es bekannt, daß Chlorkohlenstoff nicht von concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, während dagegen der sogenannte schwere Salzäther, der nach Morin mit dem Oel des ölbildenden Gases identisch sein soll, schon unter  $160^{\circ}$  davon zersetzt wird, unter Bildung von Salzsäure- und Kohlen-säuregas, ohne Spur von schwefliger Säure.

Liebig hat die Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers näher untersucht. Wie rein auch die Gase angewendet werden mögen, so wird dabei doch stets eine geringe Menge freier Salzsäure gebildet, und das erhaltene Oel oder der Chloräther ist kein reines Product, er ist gelblich oder grau-lich. Warmes Wasser zieht daraus eine Substanz aus, welche bei Zusatz von kaustischem Kali und Erhitzen des Gemisches eine braune Farbe annimmt, gerade wie es mit dem schweren Salzäther der Fall ist. Dabei findet man, daß der Chloräther von Kali braun, und von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von ein wenig Salzsäure, schwarz wird, was dagegen nicht statt findet, nachdem der Chloräther von der zugleich gebildeten fremden Substanz gereinigt ist.

Der Reinigungsprozeß, welchen Liebig mit dem Chloräther vornimmt, besteht darin, daß er ihn zuerst mit Wasser umdestillirt, wobei sich seine Menge etwas vermindert, und das Wasser einen Gehalt von freier Salzsäure und von Essigäther bekommt. Der umdestillirte Aether wird aber nun weder von Kali, noch von Schwefelsäure verändert. Von Kali wird er wohl im ersten Augenblick unklar, aber durch Waschen mit Wasser klärt er sich wieder. Um daraus die letzten Spuren fremder Stoffe zu entfernen, vermischte ihn Liebig mit concentrirter Schwefelsäure, und destillirte ihn davon ab. Er

wurde alsdann mit Wasser gewaschen und nochmals mit Schwefelsäure destillirt, ohne daß sich dabei Salzsäure bildete, oder die Schwefelsäure sich färbte. In diesem Zustand der Reinheit ist sein spec. Gewicht 1,247 bei  $+18^{\circ}$ , und sein Kochpunkt bei  $+82^{\circ},4$ . Dabei ist jedoch zu erinnern, daß er unter Wasser schon siedet, wenn die Temperatur desselben erst  $+75^{\circ}\frac{2}{3}$  ist. Von Kalium wird der Chloräther zersetzt, das Kalium schwillt zu Chlorkalium auf, und entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas, und in der Wärme ein Gemenge von Wasserstoffgas und ölbildendem Gas mit Gas von Chloräther. Selbst ein Ueberschuß von Kalium zersetzt den Chloräther nicht vollständig, aber was übrig bleibt, kann anders zusammengesetzt sein. Das bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte Gas brennt mit blauer, nicht leuchtender, das in der Wärme entwickelte mit grüner Flamme. Hinsichtlich des Geruchs und der sonstigen Eigenschaften ist der Chloräther dem flüssigen Chlorkohlenstoff so ähnlich, daß sie leicht zu verwechseln wären; indessen sind sie bestimmt von einander verschieden, sowohl in der Zusammensetzung als dem spec. Gewicht. Auf Liebig's Veranlassung untersuchte Wöhler nochmals den ölartigen Körper, der bei Einwirkung von ölbildendem Gas auf Antimonsuperchlorid entsteht, und von dem Liebig vermuthete, daß er vielleicht Chlorkohlenstoff und nicht Chloräther sei; es zeigte sich indessen, daß er in der That Chloräther ist.

Bei der Analyse des Chloräthers wurde in 3 mit Genauigkeit angestellten Versuchen weniger Wasserstoff erhalten, als er, nach der angenommenen Zusammensetzung aus gleichen Volumen beider Gase, enthalten mußte. Er mußte 4,02 Proc. Wasserstoff

enthalten; es wurde aber nie mehr als 3,67 bis 3,76 erhalten, woraus folgen würde, daß der Chloräther  $= 8\text{Cl} + 8\text{C} + 15\text{H}$ , oder auch  $\text{C}^2\text{Cl}^5 + 3(\text{HCl} + 2\text{CH}^2)$  wäre, nämlich eine Verbindung von einem weiter unten anzuführenden Chlorkohlenstoff mit 3 At. Chlorwasserstoffäther, in welchem bekanntlich 1 At. Chlorwasserstoff mit 2 At. ölbildendem Gas verbunden ist. Gegen eine solche Zusammensetzung spricht die zuerst von Mitscherlich beobachtete Thatsache, daß Chloräther und Wasser im Sonnenschein Essigäther und Salzsäure bilden, wogegen aber Liebig einwendet, daß dieß mit dem Chloräther vor der Reinigung statt finde, und daß es wohl derselben Portion zuzuschreiben sei, welche bei der Destillation des neugebildeten Chloräthers mit Wasser dieselben Producte bildet; daß sich aber, bei Liebig's Versuchen, mit gereinigtem Chloräther diese Erscheinung nicht gezeigt habe.

Dieselbe Untersuchung ist auch von Dumas angestellt worden \*), aber mit andern Resultaten in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers. Dumas fand, wie Liebig, daß bei der Bildung von Chloräther über Wasser stets Salzsäure entsteht, und daß mehr als ein dem ölbildenden Gase gleich großes Volumen Chlorgas absorbirt werde, woraus er auf eine Bildung von Salzsäure und Chlorkohlenstoff schließt. Dadurch, daß er das Chlorgas in kleineren Antheilen nach und nach hinzuliefs, gelangte er dahin, daß ungeachtet das Chlor zuletzt im Ueberschuß angewendet wurde, sich sein Volumen zu dem des ölbildenden Gases  $= 37:36$  verhielt. Als er aber einen Ballon mit trockenem Chlorgas füllte, dieses alsdann verdünnte, und nun das öl-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. p. 185.

bildende Gas hinzuliefs, so geschah nach einer Weile die Vereinigung, und Chloräther condensirte sich auf der Innenseite des Gefäßes. Als der Ballon geöffnet und Luft hineingelassen wurde, entstand kein Rauch, wie hätte geschehen müssen, wenn die Luftfeuchtigkeit Salzsäuregas condensirt hätte. Hieraus schließt er, daß keine Bildung von Salzsäure statt gefunden habe, und daß ihre Bildung bei der Vereinigung der Gase über Wasser Nebensache sei, indem er hinzufügt, daß, wie es sich auch mit den verschiedenen zufälligen Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers verhalten möge, das sicher sei, daß derselbe aus gleichen Volumen Chlor und ölbildendem Gas bestehe. Sein Chloräther hatte in Gasform 3,46 spec. Gewicht. Nach der Rechnung muß er 3,421 haben. Den Siedepunkt desselben fand er bei  $+86^{\circ}$  bei 0<sup>m</sup>,76 Barometerhöhe. Die Analyse, die er damit anstellte, entsprach vollkommen diesen Ansichten. Allerdings wollte der Wasserstoffgehalt bei dem Verbrennungsversuch nicht richtig ausfallen, ungeachtet der Kohlenstoffgehalt genau mit der Rechnung stimmte  $= 0,246$ ; allein Dumas fand einen andern Ausweg, nach seiner Erklärung in dem Grade sicher, daß dadurch der Wasserstoffgehalt dieser Verbindung mit derselben Zuverlässigkeit, wie der Wasserstoff des Wassers, bestimmt werden könne; und dieser bestand darin, die Quantitäten von Wasserstoffgas mit einander zu vergleichen, welche dieselbe Menge Kalium aus Wasser und aus Chloräther entwickelt, wodurch es sich ergab, daß eine Quantität Kalium, die aus Wasser 27 Maafs Wasserstoffgas entwickelte, aus Chloräther 27 Maafs ölbildendes Gas entwickelte. Hier vor allen erscheint Dumas's Erfahrung von Liebig's abweichend; nach den von letzterem ge-



machten Einwürfen, kann man sich nicht von der Zuverlässigkeit jener analytischen Methode überzeugen. Die Zukunft wird es lehren, wessen Angaben über diesen Gegenstand das meiste Vertrauen verdienen.

**Chloral.**

Liebig's Arbeit beschränkte sich indessen nicht blofs auf diese Analyse; er untersuchte auch mit Ausführlichkeit die Producte, die entstehen, wenn man Chlor auf Alkohol und Aether einwirken läßt\*). In einem, absichtlich zu diesem Endzweck von ihm construirten Apparat, worin eine Flüssigkeit leicht vollkommen von einem Gas gesättigt wird, liefs er künstlich abgekühlten wasserfreien Alkohol sich mit Chlorgas vereinigen. Die Flüssigkeit wird dabei zuletzt grün und von Salzsäure rauchend. Zur Austreibung des Salzsäuregases mufs sie dann gelinde erhitzt werden. Dabei geht auch Chlorwasserstoffäther mit, der durch Kälte condensirt werden kann. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit dem Einleiten des Chlors wieder fortgefahren, und dies mehrere Male wiederholt; zuletzt mufs die Masse, um die Einwirkung des Chlors vollständig zu machen, bei einer Temperatur von ungefähr  $+70^{\circ}$  erhalten werden. Die ganze Operation geht indessen so langsam, dafs 8 Unzen Alkohol 11 bis 13 Wintertage zur Sättigung erforderten. Es geht dabei nichts anderes vom Alkohol weg, als Chlorwasserstoffäther und Salzsäure; die Masse wird mehr und mehr consistenter, und bildet nach dem Erkalten eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen zu einer rein weissen und weichen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese besteht nun aus einem neuen Körper, den Liebig, weil er aus Chlor

---

\*) *Annalen der Pharmacie*, I. 189.

und Alkohol gebildet wird, *Chloral* nennt, verbunden mit Wasser und feucht, von etwas unzersetztem, mit Salzsäure gesättigten Alkohol. Um es davon zu reinigen, wird das Chloral geschmolzen und dann in einer Flasche mit dem 4- bis 6fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure durch starkes Zusammenschütteln vermischt; alsdann wird die Masse an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen, wobei sich das Chloral als ein klares, farbloses Liquidum über der Schwefelsäure ansammelt. Dasselbe Verfahren wiederholt man noch mehrere Male mit neuen Antheilen Schwefelsäure, um die letzten Spuren von Alkohol und Salzsäure zu entfernen, und destillirt dann das Chloral mit etwas Kalkerde, die man sich durch starkes Ausglühen von fein vertheiltem Kalkhydrat bereitet hat. Das Chloral wird nun rein erhalten.

Bei dieser Operation ist es nothwendig, zu beachten, daß die Schwefelsäure kein überschüssiges Wasser enthalte, und daß während der Arbeit keine Feuchtigkeit hinzukomme; denn hat man eine wässrige Säure, und nimmt nicht sogleich das Chloral davon ab, so erstarrt es zu einer weißen, festen Masse, die alle früheren Eigenschaften verloren hat, und von der weiter unten die Rede sein wird.

Das Chloral hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches auf Papier schnell verschwindende Fettflecken macht. Sein spec. Gewicht ist 1,502 bei  $+18^{\circ}$ . Es siedet bei  $+94^{\circ}$  und destillirt unverändert über. Es hat einen durchdringenden, eigenthümlichen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch, aber keinen Geschmack. In Wasser, besonders in warmem, löst es sich leicht und in Menge ohne Rückstand auf. Die Lösung besitzt den Geruch des Chlorals, schmeckt

nicht, reagirt nicht sauer und fällt nicht das salpetersaure Silber. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die Auflösung des letzteren ist schön purpurfarben.

Von Alkali wird das Chloral auf eine merkwürdige Weise zersetzt, und von einer geringen Menge Wassers, womit man es in Berührung läßt, auf eine ganz eigenthümliche Weise verändert, wovon weiter unten.

Seine Analyse war ein schwieriges Problem, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, zu wissen, wann man es absolut rein hat. Die Mittelzahl von 6 Analysen gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	18,099	9	18,37
Chlor	70,242	12	70,09
Sauerstoff	11,659	4	11,54.

Seine Formel wäre  $C^9 Cl^{12} O^4$ . Wollte man es sich aus binären Verbindungen zusammengesetzt denken, so wäre die Formel  $C^5 O^4 + 4 C Cl^3$ , d. h. eine Verbindung von 1 At. Krokonsäure mit 4 At. von einem Chlorkohlenstoff, welcher auf 2 Atome Kohle 3 Atome Chlor enthält.

*Chloral und Wasser.* Wird das Chloral mit ein wenig Wasser vermischt, so verbindet es sich damit unter Erwärmung, und das Gemisch erstarrt zu einer Zusammenhäufung von Krystallen, die noch nichts Anderes sind, als Chloral mit Krystallwasser. Kommt noch etwas mehr Wasser hinzu, so verwandelt sich Alles in Kurzem in eine weiße, nicht krystallinische Masse. Frisch bereitetes Chloral erleidet diese Veränderung weniger schnell, als ein älteres. Die erhaltene weiße Masse wird mit kochendem Wasser gewaschen, um sie von etwa noch anhängendem Chloral zu befreien, und getrocknet. Sie

ist nun ein weißes Pulver, welches einen schwachen Aethergeruch besitzt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in kochendem, welches aber davon sauer wird; es ist unlöslich sowohl in kaltem als kochendem Alkohol und Aether. Von Salpetersäure wird es zerstört. Für sich destillirt, wird es in einen dickflüssigen, dem Chloral ähnlichen Körper verwandelt, der sich aber nach einiger Zeit wieder in dieselbe feste, weiße Substanz verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und davon abdestillirt, bildet sich dasselbe liquide Chloral, welches bald wieder zu der weißen Substanz erstarrt. Sie scheint eine Verbindung von Chloral mit Sauerstoff und Wasserstoff zu sein, letztere in dem Verhältniß, worin sie 2 Atome Wasser bilden,  $= C^3 Cl^{12} O^4 + 2H$ . Die Analyse stimmt damit ziemlich überein; da aber der Wasserstoffgehalt nicht ganz  $\frac{2}{3}$  Procent beträgt, so verursacht eine geringe Menge fremder Feuchtigkeit eine bedeutende Abweichung von der berechneten Quantität. Es kann auch aus  $C^3 H^2 Cl^4 O^2$  zusammengesetzt betrachtet werden.

*Chloral und kaustisches Alkali.* Das Chloral vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden; es wird dabei ein öartiger Körper abgeschieden, und das Alkali verwandelt sich theils in Chlörür, theils in ameisensaures Salz. Der abgeschiedene öartige Körper ist ein neuer Chlorkohlenstoff, welcher, nach Liebig's Analyse, aus 2 At. Kohlenstoff und 5 At. Chlor besteht,  $= C^2 Cl^5$ , was 12,13 Kohlenstoff und 87,87 Chlor beträgt. Bei dieser Zersetzung nimmt die Base  $\frac{1}{5}$  vom Chlor auf, und die Ameisensäure sättigt  $2\frac{1}{5}$  Mal so viel Basis, als die in Chlörür verwandelte, auf welche Weise die Be-

standtheile des Chlorals gerade aufgehen, in der Art, dafs von 1 At. Chloral 2 At. von dem neuen Chlorkohlenstoff gebildet werden.

Neuer Chlorkohlenstoff.

Um diesen Chlorkohlenstoff zu bereiten, vermischt man Chloral mit kaustischer Lauge oder mit Kalkhydrat und Wasser, und destillirt; der Chlorkohlenstoff geht mit dem Wasser über. Man erhält ihn auch, wenn sehr verdünnter Weingeist, mit chlorigsaurem Kalk vermischt (z. B. 3 Pfund Wasser, 1 Pfund chlorigsaurer Kalk und 2 bis 3 Unzen Alkohol), destillirt wird, und zwar, wegen des starken Aufschäumens, in einer geräumigen Retörte. Endlich erhält man ihn auch, wenn schwerer Salzäther in Alkohol gelöst und kaustisches Kali hinzugesetzt wird, worauf Wasser den Chlorkohlenstoff ausfällt.

Der erhaltene Chlorkohlenstoff wird mit 8 Mal so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, und im Wasserbade in eine trockene Vorlage davon abdestillirt. Er ist eine farblose, ölarartige Flüssigkeit, welche ganz denselben Geschmack und Geruch wie der Chloräther besitzt, worin sie, wie wir sehen, enthalten ist. Sein spec. Gewicht ist 1,480 bei  $+18^{\circ}$ , und sein Siedepunkt  $60^{\circ},8$ ; unter Wasser ist er bei  $+57^{\circ},3$ . Er läfst sich nicht entzünden. Dadurch ist er leicht vom Chloräther zu unterscheiden, der mit einer grossen und leuchtenden Flamme verbrennt. Dafs er keinen Wasserstoff enthält, findet man leicht daraus, dafs er, in Gasform über ein basisches Oxyd, z. B. Baryt- oder Kalkerde, geleitet, Chlorbarium, ein kohlensaures Salz und abgesetzte Kohle bildet, ohne dafs eine brennbare Gasart oder Wasser entsteht.

Schwerer Chloräther.

Im Zusammenhang mit diesen Forschungen hat Liebig auch die Natur des schweren Chloräthers oder der ölarartigen Flüssigkeit, die durch Destillation

von Alkohol mit Salzsäure und Braunstein gebildet wird, untersucht. Am besten erhält man ihn nach Liebig, wenn man in der Kälte Alkohol mit Chlor sättigt, die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wassers vermischt und, ohne die niederfallenden Oeltropfen abzuscheiden, das Gemisch über Braunstein destillirt. Es erhitzt sich mit dem Braunstein leicht so stark, daß es sich entzündet und in der Retorte eine Explosion entstehen kann; man muß darum das Gemisch künstlich abkühlen, oder von Zeit zu Zeit kaltes Wasser zugießen. Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, die so viel Essigäther enthält, daß er sich vermittelst Chlorkalcium abscheiden läßt. Dann kommt der schwere Chloräther, und zu Ende der Operation erscheinen im Gewölbe der Retorte Krystalle von festem Chlorkohlenstoff. Liebig hat den schweren Chloräther nicht analysirt; er scheint ihn als ein Gemenge von mehreren Körpern zu betrachten. Sein spec. Gewicht ist 1,227 bei  $+18^{\circ}$ ; er siedet erst bei  $+112^{\circ}$ , aber der Siedepunkt scheint veränderlich zu sein. Es ist bereits angeführt, daß er, in Alkohol aufgelöst und mit Kali versetzt, in den eben beschriebenen Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Vermischt man ihn in einer Retorte mit trockenem Kalihydrat, so erhitzt er sich damit, geräth in heftiges Kochen, und es destillirt ein anderer öartiger Körper über. Das specifische Gewicht dieses letzteren ist 1,074 bei  $+18^{\circ}$ , und sein Siedepunkt  $+104^{\circ}$ . — Auch durch Sättigung von Aether mit Chlor, eine übrigens ganz schwierige Operation, wegen der leicht eintretenden Entzündung der Chlorblasen im Aether, welcher selbst bei  $-10^{\circ}$  nicht vorgebeugt werden könnte, wird ein öähnlicher Körper erhalten, von eigenem aromatischen Geruch, ähnlich dem vom festen Chlor-

**kohlenstoff.** Dieser Körper wird weder von **Wasser**, noch Kalilauge, und sehr unbedeutend von concentrirter Schwefelsäure, wenn er damit destillirt wird, verändert. Wird er in mit kaustischem Kali versetztem Alkohol aufgelöst, so entsteht viel Chlorkalium, welches niederfällt, und mischt man alsdann Wasser hinzu, so scheidet sich ein anderer ölarziger Körper ab, den Liebig für eine neue Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff hält. Sein spec. Gewicht ist 1,611, sein Siedepunkt  $+139^{\circ}$ . — Ueber diese Körper hat Liebig keine analytischen Untersuchungen angestellt, weil er erfuhr, daß Dumas mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei, und er dadurch zuvorkommen oder zuvorgekommen zu werden vermeiden wollte.

**Sauerstoff,  
äther.**

Liebig \*) hat auch den Sauerstoffäther untersucht. Er fand, daß die seither dafür gehaltenen Körper entweder Essigäther, oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, oder Gemenge von beiden sind, wie Gay-Lussac schon längst gezeigt hatte. Der Körper, welcher mit Kali braun wird, ist nicht Aether, sondern eine besondere, übelriechende, flüchtige, in Wasser nicht lösliche Substanz, die man in dem Wasser findet, womit man Aether oder Weinöl abscheidet (vgl. Jahresb. 1825, p. 211.).

**Aethersalze.**

Im Jahresb. 1830, p. 162., erwähnte ich einer eigenen Art von Platinsalzen, die auch mit Iridium erhalten werden, und die sich durch ihre Entzündlichkeit und Brennbarkeit auszeichnen. Diese Salze sind auch von Zeise \*\*) beobachtet worden, der sich aber nicht mit der bloßen Beobachtung ihrer Existenz begnügte, sondern der auch ihre höchst

\*) Annalen der Pharmacie, I. 185.

\*\*) Poggend. Annual. XXI. 497 u. 592.

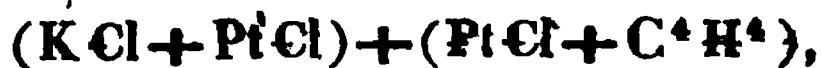
merkwürdige Zusammensetzung ausmittelte. Nach seiner Untersuchung bestehen sie aus demselben Kohlenwasserstoff, welcher in den Aetherarten und im Weinöl enthalten ist, verbunden mit Platin- oder Iridium-Chlorür. Ich werde in der Kürze die Hauptresultate seiner Untersuchung anführen.

*Platinchlorür-Aether.* Platinchlorid wird in Alkohol aufgelöst, dieser abdestillirt und der Rückstand so lange mit Salmiak versetzt, als noch ein Niederschlag von unzersetztem Chlorid gebildet wird. Der Niederschlag wird abgeschieden, und alsdann noch mehr Salmiak hinzugesetzt, um mit dem in der Lösung befindlichen Aethersalz ein Doppelsalz zu bilden. Durch Verdunstung bei gelinder Wärme wird dieses Salz zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle herausgenommen, von der Mutterlauge befreit, wieder in Wasser gelöst, und der Salmiak daraus durch vorsichtiges Hinzutropfen einer concentrirten Lösung von neutralem Platinchlorid niedergeschlagen. Die übrigbleibende Lösung des reinen Aethersalzes wird im luftleeren Raum abgedampft, zuerst über Schwefelsäure, und dann über trockenem Kalihydrat. Das Salz trocknet zu einer honiggelben, nicht krystallinischen, gummiähnlichen Masse ein, die vor dem Lichte geschützt werden muß, weil sie darin zuerst grün, dann schwarz wird. Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz Salzsäure, Kohlenwasserstoffgas und mit Kohle gemengtes Platin. In der Luft wird das Salz feucht, in Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung trübt sich allmählig unter Bildung eines braunen Niederschlags. Beim Kochen gibt sie dieselben Producte, wie bei der trocknen Destillation. Enthält die Lösung freie Salzsäure, so zersetzt sie sich durch Kochen unbedeutend oder gar nicht. Wird die Lösung mit salpetersaurem Sil-



beroxyd in geringem Ueberschuss vermischt und sogleich filtrirt, so bekommt man den ganzen Chlorgehalt des Salzes als Chlorsilber auf das Filtrum; aber die filtrirte Lösung trübt sich bald und setzt einen starken, schwarzen Niederschlag ab. Auch in Alkohol ist das Aethersalz löslich, aber weniger als vor seiner Reinigung. Beim Eintrocknen auf Glas oder Porzellan hinterläßt diese Lösung einen spiegelnden, metallischen Ueberzug, der sich leicht festbrennen läßt. Nach meiner Erfahrung wird er besonders schön vom Iridiumsalz. Dieses Salz besteht aus  $\text{PtCl} + \text{C}^4\text{H}^4$ . (Ich gebe dieser Schreibart der Formel für das Kohlenwasserstoff, oder richtiger das Weinöl, den Vorzug, weil sie wahrscheinlich sein Atomgewicht ausdrückt, während dagegen  $4\text{CH}$  4 Atome ölbildendes Gas bezeichnet.)

Dieses Salz bildet Doppelsalze. Zeise hat die Doppelsalze desselben mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium untersucht. Das erstere und das letztere krystallisiren leicht in bläsgelben Krystallen. Das Natriumsalz krystallisirt nicht. Sie bestehen aus 1 At. gewöhnlichem Doppelsalz und 1 At. Aethersalz, z. B. aus



so daß das alkalische Salz mit doppelt so viel Metallchlorür, wie in dem ätherfreien Doppelsalz, verbunden ist. Das krystallisirte Kalium- und Ammonium-Salz enthalten jedes 2 At. Krystallwasser. Es ist bemerkenswerth, daß aus dem Ammoniak-Aethersalz Ammoniak ein basisches Aethersalz fällt, welches pulverförmig gelb ist, in der Luft leicht schwarz wird, und sowohl in Wasser als Alkohol etwas löslich ist. Es besteht aus  $(\text{PtCl} + \text{NH}^3) + (\text{PtCl} + \text{C}^4\text{H}^4)$ , d. h. aus 1 At. basischem Salz, verbunden mit 1 At. neutralem Aethersalz.

Was aber noch mehr überrascht, ist, daß selbst Platinoxydul und metallisches Platin mit  $C^4H^4$ , oder dem Weinöl, analoge Verbindungen eingehen. Zeise digerirte die Lösung von Platinchlortür-Aether mit reiner Talkerde, wodurch sich Chlormagnesium auflöste u. Platinoxydul-Aether niedergeschlagen wurde, welcher sich vermittelst verdünnter Salpetersäure leicht von der überschüssigen Talkerde trennen liefs. Auch kaustisches Kali schlägt dieselbe Verbindung nieder, aber gemengt mit etwas metallischem Platin. Man trocknet das gefällte Oxyd im luftleeren Raum über Schwefelsäure, weil es schon bei gelindem Erhitzen mit Heftigkeit explodirt.

Wird in die Auflösung des Platinchlortür-Aethers metallisches Kupfer gestellt, so löst sich dieses auf, und das Platin schlägt sich als ein schwarzes Pulver nieder, welches im trocknen Zustand beim Erhitzen mit einer Art Explosion verbrennt, gleich dem mit Wasserstoff verbundenen Platin.

Nachdem sich nun auf diese Weise die Erfahrung von den mannigfaltigen Verbindungen des Weinöls befestigt hat, wird es nothwendig, diesem Körper einen bestimmteren Namen zu geben. In der schwedischen und germanischen Nomenclatur ist das bereits gebräuchliche Wort Weinöl ziemlich passend; indessen möchte ich doch dafür den Namen Aetherin vorziehen.

Bei den p. 153. angeführten Versuchen über das Verhalten des Bleizuckers in der Wärme, hat Matteucci \*) auch die Producte von der trocknen Destillation des Bleizuckers untersucht. Nachdem das Wasser mit einem Antheil Essigsäure weggegangen ist, erhält man bei weiterem Erhitzen Kohlensäure-

*Producte von  
der trocknen  
Destillation.  
Essiggeist.*

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 429.

gas und Brenzessiggeist. Letzteren analysirte er und fand ihn zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	59,860	At. 5
Wasserstoff	6,404	— 6
Sauerstoff	33,736	— 2.

Diese Zahlen weichen von denen von Macaire und F. Marcet (Jahresb. 1826, p. 258.) erhaltenen bedeutend ab. Er fand außerdem, daß diese Flüssigkeit die Eigenschaft habe, aus der Luft sehr schnell Sauerstoff zu absorbiren, wobei er in Folge der Abscheidung eines ölartigen Körpers milchig werde und sich Essigsäure bilde. Derselbe ölartige Körper wird, daraus sowohl durch Chlor, als durch Kalium abgeschieden. Er färbt sich in der Luft grün und hat einen aromatischen Geruch. Bei Anwendung von Chlor findet man in der Flüssigkeit Essigsäure und Salzsäure, ohne daß sich der ölartige Körper mit Chlor verbindet. Bei Anwendung von Kalium findet man in der Flüssigkeit essigsaures Kali.

Hinsichtlich des Resultats dieser Versuche ist der bemerkenswerthe Umstand eingetroffen, daß Dumas \*) anführt, daß er diese Analyse wiederholt habe, und daß Matteucci's Versuche nichts zu wünschen übrig lassen; ohne daß aber Dumas Details von seinen Versuchen mittheilt. Liebig \*\*) dagegen äußert, daß jedes Wort von Matteucci's Angaben Irrthum sei. Liebig hat sein Urtheil mit den Details seiner Versuche belegt, von denen ich nun berichten will.

Der

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 203.

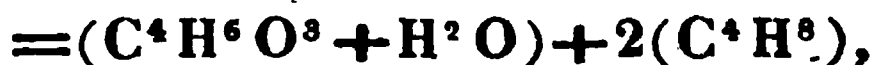
\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 225.

Der Spiritus pyroaceticus, so wie er durch trockne Destillation von wasserfreiem Bleizucker erhalten wird, ist ein wenig gefärbtes Liquidum, welches sauer reagirt und sehr flüchtig ist. Er enthält ein ihm hartnäckig anhängendes Brandöl und Essigsäure. Von diesen wird er durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Wassers und Abdestilliren von demselben befreit, indem man dies so oft wiederholt, als man bemerkt, daß er auf dem in der Retorte zurückbleibenden Wasser Oel zurückläßt. Alsdann hat man ihn noch vom Wasser zu befreien. Dies geschieht auf die Weise, daß man ihn in eine, mit kleinen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums vollgefüllte, Flasche gießt, ihn damit mehrere Tage lang in Berührung läßt, dann in eine Retorte auf eine neue Portion Chlorcalcium gießt und im Wasserbade davon abdestillirt. Er bildet nun eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der weder dem von Alkohol noch von Aether gleicht, aber an den des Essigäthers erinnert. Sein Geschmack ist brennend und schwer zu beschreiben. Sein spec. Gewicht ist 0,7921 bei  $+18^{\circ}$ , und sein unveränderlicher Siedepunkt  $+55^{\circ},6$ . Er brennt mit klarer, leuchtender Flamme. In halb damit angefüllten Gefäßen wird er nicht von der Luft verändert; mit Wasser, Alkohol und Aether läßt er sich nach allen Verhältnissen vermischen. Von Alkali wird er nicht verändert. Kalihydrat in hinreichender Menge zugesetzt, scheidet ihn aus Wasser ab. Da er weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch im Kochen von Alkali zersetzt wird, so benutzt man mit Vortheil diesen Umstand, um ihn bei dem ersten Umdestilliren von anhängender Essigsäure zu befreien. Am meisten gleicht dieser Körper dem Alkohol, von dem er sich jedoch da-

durch unterscheidet, daß er mehrere Salze, welche von letzterem aufgelöst werden, nicht auflöst, wie z. B. Chlorkalium und Kalihydrat, worin er dem Aether gleicht. Mit Schwefelsäure gibt er zwar keinen Aether, erhitzt sich aber damit und bildet eine gewisse Menge einer Säure, welche nicht die Barytsalze fällt. Liebig läßt es unentschieden, ob sie Weinschwefelsäure sei. Die Analyse gab für den Essiggeist folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,488	3	62,52
Wasserstoff	10,470	6	10,27
Sauerstoff	27,041	1	27,21.

Vielleicht muß man diesen Körper zusammengesetzt betrachten aus 1 At. wasserhaltiger Essigsäure und 2 At. Weinöl oder Aetherin



indem man die Anzahl der einfachen Atome vervierfacht; dies läßt sich aber auf noch mehrerlei andere Weise variiren, z. B. 1 At. gewöhnlicher Aether und ein At. essigsaures Aetherin (sit venia verbo) etc.

Wird der Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk destillirt, so bildet sich kohlen-saurer Kalk und derselbe Chlorkohlenstoff, den bei gleicher Behandlung der Alkohol gibt.

Der Essiggeist absorbirt in Menge Chlorgas, ohne sich zu trüben. Enthält er Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Läßt man ihn sich allmählig mit Chlor sättigen, indem man ihn zuletzt bei ungefähr  $+50^{\circ}$  erhält, so entweicht Salzsäuregas, und es bleibt ein ölähnlicher Körper zurück, aus welchem Wasser nur ein wenig Salzsäure auszieht. Der Geruch dieses Körpers ist nicht unähnlich dem des Chloräthers, aber so durch-

dringend, daß er die Augen zum Thränen reizt und fast alle Besinnung benimmt. Sein spec. Gewicht ist 1,331, und er enthält 52,6 Chlor, 28,0 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 16,6 Sauerstoff. Liebig legt jedoch auf diese Analyse keinen andern Werth, als daß sie den Chlorgehalt des ölartigen Körpers bestimmt beweist, welchen Matteucci eben so bestimmt leugnet.

Reichenbach \*) hat die im vorigen Jahresbericht, p. 305., angeführten interessanten Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation fortgesetzt. Der von ihm entdeckte neue, krystallisirte Stoff, das Paraffin, ist von Jules Gay-Lussac unter Liebig's Anleitung und mit dessen Apparat analysirt worden, woraus hervorging, daß es aus  $\text{CH}$  besteht und eine polymerische Modification der Zusammensetzungsart des ölbildenden Gases ist. Es ist auch im Oleum ceræ gefunden worden, worin schon früher Fromherz Margarinsäure zu finden glaubte.

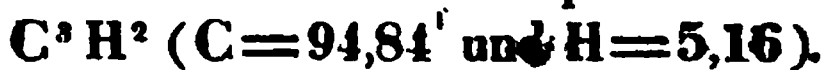
Paraffin,  
Naphtalin und  
Eupion.

In Betreff des Naphtalin's hat Reichenbach nachzuweisen gesucht, daß es ein Product der Einwirkung einer höheren Temperatur sei, und sich bei der trocknen Destillation nur dann bilde, wenn die Dämpfe an einer Stelle mit einem bis zum Glühen oder nahe zum Glühen erhitzten Körper in Berührung kommen. Es bildet sich dagegen in Menge, wenn die Destillationsproducte durch glühende Röhren geleitet werden, und er hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß der krystallinische Körper, der beim langsamen Hindurchleiten von Alkohol- oder Aetherdämpfen durch glühende Röhren entsteht, ebenfalls Naphtalin sei. Er fand dasselbe auch im Kien-

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 177., II. 129.

rufs, und hält es für wahrscheinlich, daß in Fällen, wo aus dergleichen flüchtigen Körpern, in Mitwirkung von Sauerstoff, durch Hitze ein Kohlenabsatz statt findet, zugleich auch Naphtalin gebildet werde.

Das Naphtalin ist, unter Liebig's Leitung von Oppermann \*) analysirt worden, nach welcher Analyse es aus 94,69 Kohlenstoff und 5,31 Wasserstoff besteht. Diefs entspricht



Faraday hatte nahe dieselbe Zusammensetzung gefunden, nämlich  $\text{C}=93,75$  und  $\text{H}=6,25$ ; allein unbedeutend diese Abweichung ist, so hat sie doch auf die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure und deren Salze einen wesentlichen Einfluß, besonders bei dem Barytsalz bemerklich ist. Es wäre daher zu wünschen, daß auch die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure mit gleicher Genauigkeit von Neuem untersucht würde.

Die Bildung des Naphtalins betreffend, so bemerkt Brocke \*\*) daß es in großer Menge aus Steinkohlentheer erhalten werden kann, wiewohl derselbe mit Wasser, chlorigsaurem Kalk und Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Brocke machte diese Beobachtung ganz zufällig an dem Inhalt eines offenen Gefäßes befindlichen Gemenge, wo sich das gebildete Naphtalin in solcher Menge mit Wasser abdunstete, daß nicht allein die Ränder des Kessels, sondern überhaupt Alles im Laboratorium mit einem Schnee davon bedeckt wurde. Buchner bestimmte, daß diese Krystallschuppen Naphtalin waren.

\*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXV. 135.

\*\*) Buchner's Repert. XXXVIII. 268.

Reichenbach hat ferner gezeigt, daß die ölartige Substanz, welche nebst dem Paraffin bei der trocknen Destillation erhalten wird, ein eben so wohl characterisirter und unveränderlicher Körper ist, wie dieses. Er hat ihm den Namen Eupion gegeben (von *eu*, gut, rein, und *πῶν* Fett).

Das Eupion bildet sich mit dem Paraffin, und hängt ihm hartnäckig an. Wie dieses, wird es von Alkohol schwerer und in geringerer Menge aufgelöst als das Brandöl. Nach einer Privatmittheilung von Reichenbach erhält man es am leichtesten und in der größten Menge aus dem theerartigen Product, welches man bei der trocknen Destillation von Rüböl gewinnt, das zuerst Margarinsäure, dann Eupion und zuletzt Paraffin gibt, am meisten jedoch Eupion. Es wird ferner aus allen Arten, durch trockne Destillation gebildeten Theers, sei es von Holz oder von Thierstoffen, gewonnen. Die Darstellungsweise aus solchem Theer ist folgende:

Man rührt das dicke Brandöl mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure an, und erwärmt das Gemische gelinde, wobei der größte Theil des eigentlichen Brandöls unter Schwärzung der Säure zerstört wird, und Eupion und Paraffin obenauf schwimmen. Man scheidet sie ab, vermischt sie nochmals mit einem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure, und setzt  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht der Säure Salpeter hinzu, dessen Salpetersäure den größten Theil des noch unzersetzt gebliebenen Brandöls zerstört. Von diesem Gemische werden  $\frac{3}{4}$  des Oels abdestillirt, wobei das Eupion allein übergeht, und ein Gemische von Eupion und Paraffin auf der Säure zurückbleibt. Das Uebergegangene muß nun noch zu wiederholten Malen abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt werden, so lange



als sich diese dadurch noch färbt. Sobald nicht mehr geschieht, destillirt man es mit Wasser und befreit es allein, im luftleeren Raum, von Schwefelsäure vom Wasser. Eine Probe seiner Reinheit ist, daß Kalium darin erhitzt und sogar gekocht werden kann, ohne daß das Metall sein metallisches Ansehen verliert. Ist es nicht rein, so bildet das Kalium weiße Flocken; man aber alsdann mit dem Zusetzen von Kalium fort, so lange als dieses noch braune Flocken bildet, so bekommt man das Eupion zuletzt vollkommen rein.

Es hat folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, wasserklare, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit; wie ein flüchtiges Oel, macht es die Haut ungeschmeidig; es ist dünnflüssig, von 0,74 specif. Gewicht, ist Nichtleiter der Electricität, bleibt bei  $-20^{\circ}$  flüssig, siedet bei  $+169^{\circ}$ , destillirt ohne Veränderung und ohne Rückstand über, und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich von  $+19^{\circ}$  auf  $+169^{\circ}$ , oder seinem Siedepunkt, gerade um  $\frac{1}{2}$  seines Volums bei  $+19^{\circ}$  auszudehnen. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der durch Abdampfen völlig verschwindet. Für sich ist es schwer zu zünden, aber mittelst eines Doctes brennt es mit klarer Flamme, wie ölbildendes Gas, ohne Rauch und Ruß. In der Luft bleibt es unverändert. Mit Hülfe der Wärme löst es Schwefel, Phosphor und Selen auf, die sich beim Erkalten wieder auscheiden; der Schwefel krystallisirt. Die Auflösung von Schwefel in Eupion schwärzt metallisches Silber. Es löst Chlorgas mit grüngelber Farbe auf, das es aber wieder austreiben läßt. Es vermischt sich mit Brom, welches sich wieder unverändert abdestilliren läßt. Enthält das Eupion Brandöl,

können beim Abdestilliren des Broms Explosionen entstehen. Jod löst sich in der Kälte mit violetter Farbe darin auf. Wird es in der Wärme damit gesättigt, so scheidet sich das Jod beim Erkalten wieder ab.

In Wasser ist das Eupion ganz unlöslich. Wasserfreier Alkohol löst bei  $+18^{\circ}$  33 Theile Eupion auf, wovon sich ein grosser Theil wieder niederschlägt, wenn die Auflösung bis  $+8^{\circ}$  abgekühlt wird. Mit heissem Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein Wassergehalt im Alkohol verringert beträchtlich sein Auflösungsvermögen. Reiner Aether löst sein 5faches Gewicht Eupion auf; enthält er Wasser, so scheidet sich dieses ab und das Gemische trübt sich. Schwefelkohlenstoff, fette und flüchtige Oele vermischen sich mit dem Eupion. Säuren und Alkalien, selbst im concentrirtesten und kochenden Zustande, wirken nicht darauf. Stark oxydirende Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure, zweifach chromsaures Kali, leicht reducibare Metalloxyde, sind ebenfalls ohne alle Einwirkung. Mit Harz, Fett, Campher, Naphtalin vereinigt es sich. Es löst Cautschuck auf, läst dasselbe aber spröde zurück. Reichenbach glaubt, dass sich das Eupion zu ziemlich billigem Preis werde darstellen und als das ausgesuchteste aller Lampenöle werde anwenden lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass man von diesem Körper noch mehrere andere wichtige Anwendungen wird machen können. Sein ungewöhnliches Ausdehnungsvermögen beim Erwärmen, was fast dem des Aethers nahe kommt, wird es gewiss zu einer der geeignetsten Flüssigkeiten für die Thermometer machen, zumal da auch sein Siedepunkt so hoch ist. Vermöge seiner Unveränderlichkeit durch alle Reagentien, wird

es den Chemikern ein Lösungsmittel werden, welches Eigenschaften besitzt, die man früher vermifste; ein Lösungsmittel, anwendbar bei etwas hoher Temperatur, anwendbar, um aus Wasser die darin enthaltenen Substanzen auszuziehen, die sich auf anderem Wege weniger sicher abscheiden lassen, z. B. freies Chlor, Brom, Jod, Aether, Alkohol, fette Oele, Harze, Campher, von denen sich alsdann das Eupion, theils vermöge der ungleichen Flüchtigkeit, theils durch Einwirkung von Reagentien, die alle das Eupion unverändert lassen, trennen läßt. Der Gebrauch desselben wird ohne Zweifel noch mehrere und vielleicht wichtigere Anwendungen davon kennen lehren. Ich führte diese nur an, um die Chemiker auf seine Anwendbarkeit aufmerksam zu machen und seinen Gebrauch zu veranlassen.

Ich will bei dieser Gelegenheit an die von Brewster in den Höhlungen von Topasen gefundene Flüssigkeit erinnern (Jahresb. 1825, p. 165.), die ein so großes Ausdehnungsvermögen besaß, flüchtig war und vielleicht ein dem Eupion analoger Körper sein könnte.

Analysen von  
Pflanzentheilen.

Es sind folgende Analysen von Pflanzentheilen angestellt worden: Radix Orelha d'Onca von Bley<sup>1)</sup>; Radix Arnicae montanae von Weissenburger<sup>2)</sup>; Radix Columbo von Buchner<sup>3)</sup>; Radix Berberidis vulgar. von Buchner und Herberger<sup>4)</sup>; sie fanden darin einen gelben, extractartigen, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gerbstoff fällbaren Farbstoff, den sie Berberin nennen. Rad. Asari europaei von Gräger<sup>5)</sup>; Rad. rhei und R. lapahi

---

1) Trommdorff's Journ. XXII. II. 220. 2) Geiger's Magazin, XLIII. 178. 3) Repert. XXXVII. 318. 4) A. u. O. XXXVI. 34. 5) Pharm. Centralblatt, II. 333.

**acuti** (Rum. aquat.) von Buchner und Herberger <sup>1)</sup>; die weissen Rüben von Pelouze <sup>2)</sup>, welcher in den besten Arten 10 Proc. Rohrzucker fand, ohne Spur von Trauben- oder Mannazucker; die Rinde der Granatbaumwurzel v. Latour de Trie <sup>3)</sup> und von Cenedrella <sup>4)</sup>; die Eichenrinde von Gerber <sup>5)</sup>; Cortex adstringens brasiliensis von Brandes <sup>6)</sup> und von v. Holger <sup>7)</sup>; Cort. Sipopira von Bley <sup>8)</sup>; Cort. Juremae brasiliensis von Demselben <sup>9)</sup>; Scrophularia nodosa von Grandoni <sup>10)</sup>; die Frucht von Magnifera indica L. (graine de Mango) von Avequin <sup>11)</sup>; die Beeren von Laurus persica (L'avocatier) von Demselben <sup>12)</sup>; die Wachholderbeeren von Niccolet <sup>13)</sup>; Fructus Cassiae von Trommsdorff <sup>14)</sup>; das Opium von Biltz <sup>15)</sup> (siehe oben p. 279.); Styrax liquida (baume de copalme) von Bonastre <sup>16)</sup>; der Saft von Agave americana von Buchner <sup>17)</sup>; der Milchsaft von Euphorbia helioscopia von Ohlenschläger <sup>18)</sup>.

- 
- 1) Buchner's Repert. XXXVIII. 337. 2) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 409. 3) Journ. de Pharm. XVII. 503, 601. 4) Pharm. Centralblatt, III. 65. 5) Brandes's Archiv, XXXVIII. 272. 6) A. a. O. XXXVI. 90. 7) Geiger's Magazin, XLIII. 160. 8) Trommsdorff's Journ. XXIII. 62, 9) A. a. O. XXII. 2. 201. 10) Pharm. Centralblatt, II. 446. 11) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 20. 12) Journ. de Chim. med. VII. 467. 13) Journal de Pharm. XVII. 310. 14) Dess. Journal XXXIII. 1. 7. 15) A. a. O. p. 245. 16) Journ. de Pharm. XVII. 338. 17) Dess. Repert. XXXVII. 218. 18) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorolog. IV. 237.
-

## *Thierchemie.*

Untersuchun-  
gen über das  
Blut.

Eine ganz schöne Arbeit über die Analyse des Blutes ist von Lecanu \*) ausgeführt worden, und hat die Preismedaille der französischen Akademie der Medicin gewonnen. In Lecanu's Untersuchung ist ein von dem gewöhnlichen etwas verschiedener Gang befolgt worden, wodurch Resultate erhalten wurden, die von den früher gefundenen etwas abweichend sind. Das von einem gesunden und starken Mann gelassene Blut wurde so lange mit neuen Antheilen Alkohols vermischt, als sich die Flüssigkeit trübte, worauf die Auflösung von dem Niederschlag abfiltrirt, dieser ausgepresst und alsdann mit Alkohol ausgekocht wurde. Die erhaltene spirituöse Flüssigkeit war rosenroth. Der Alkohol wurde im Wasserbade abgedunstet, wobei ein Fleischbrüh-Geruch bemerklich wurde; zuletzt trübte sich die Auflösung von Fett, welches abgeschieden wurde. Sie ward zuletzt eingetrocknet und der Rückstand mit Aether behandelt.

A. Die Lösung in Aether war klar hellgelb. Sie enthielt zweierlei Fett, wovon das eine krystallisirbar, das andere mehr ölarartig war. Nach Verdunstung des Aethers ließen sich beide dadurch von einander scheiden, daß das liquide in kaltem Alkohol leichtlöslich war und das feste Fett zurückblieb. Letzteres wurde nachher in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es in weissen, perlmutter-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 308. Journ. de Pharm. XVII. 485. 545.

glänzenden Blättchen krystallisirte. Es hat viele Aehnlichkeit mit dem blättrigen Hirnfett, wird aber beim Schmelzen nicht braun, wie dieses, und schmilzt erst bei  $+150^{\circ}$ . Im Uebrigen zeigt es das Verhalten des Hirnfettes; wie dieses, ist es in Alkohol und Aether löslich, es verseift sich nicht, und hinterläßt beim Verbrennen eine Kohle, die freie Phosphorsäure enthält. Ohne Zweifel spielt diese fette Substanz eine große Rolle in der thierischen Oekonomie. Das liquide Fett war gelb, dick wie Terpenthin, von scharfem, anhaltendem Geschmack und fadem Geruch. Es reagirte nicht sauer, war in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. Seine Menge war nur gering. Es liefs sich verseifen und in Oelsäure und Margarinsäure verwandeln. Bei der Destillation gab es Ammoniak, und hinterliefs eine Kohle, die nicht auf Lackmuspapier reagirte. Es ist zu bedauern, dafs Lecanu, wie es scheint, die neueren Versuche über das Hirnfett unbekannt waren, indem eine detaillirte Vergleichung mit diesen den Werth seiner Untersuchung bedeutend erhöht haben würde. Sonderbarerweise fand er im Menschenblut kein verseiftes Fett. Das Fett, welches aus Faserstoff von Ochsenblut durch Aether ausgezogen wird, fand ich verseift und phosphorfrei\*). Es bleibt also in Betreff der Natur des im Blute enthaltenen Fettes noch Vieles zu untersuchen übrig.

B. Was Aether ungelöst liefs, wurde so lange mit wasserfreiem Alkohol behandelt, als dieser sich noch färbte. Die Lösung in Alkohol war gelbbraun und liefs eine braune Substanz zurück. Nach dem Abdampfen gab sie eine röthgelbe, extractartige,

---

\*) Lehrbuch der Thierchemie, p. 45.

zerfließliche Masse, von nicht unangenehmen, nicht salzigem Geschmack, deren Auflösung in Wasser sowohl von Salpetersäure und Salzsäure, als auch von Galläpfelinfusion und von Bleiessig getrübt wurde, welcher letztere Niederschlag in einem Ueberschuß des Fällungsmittels auflöslich ist. Die extractartige Substanz hinterließ nach dem Verbrennen eine alkalische Asche. Lecanu hat nicht versucht, sie mit anderen Substanzen, als mit Osmazom, zu vergleichen, was hier so viel heißt, als mit dem in Alkohol löslichen Theil des Fleischextracts, womit er es jedoch nicht übereinstimmend findet, indem es von Säuren gefällt werde, was mit dem Osmazom nicht der Fall ist; hierbei vergaß er aber, daß das Letztere freie Säure enthält, und daß in dem von ihm untersuchten eine in überschüssigem Alkali gelöste Portion Eiweiß in die Alkohollösung mit übergegangen ist und von den Säuren zersetzt wird.

C. Was wasserfreier Alkohol nicht auflöste, wurde mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht behandelt, welcher noch etwas mehr von derselben extractartigen Substanz, nebst Chlorkalium und Chlornatrium auflöste. Was alsdann ungelöst blieb, wurde mit Wasser behandelt, und gab einen braunen Rückstand von geronnenem Eiweiß und Farbstoff. Die Lösung war alkalisch und trübte sich, als das Alkali mit einigen Tropfen Essigsäure gesättigt wurde, welche Trübung alle Eigenschaften des geronnenen Eiweißes besaß. Demzufolge vermuthet Lecanu, daß das, was ich bei der von mir angestellten Analyse des Blutes als eine in Alkohol unlösliche, aber in Wasser lösliche, extractartige Substanz aufgeführt habe, nichts Anderes als eine solche Verbindung von Alkali und Eiweiß gewesen sei. Diese Vermu-

thung ist unrichtig; denn bei meinem Versuch behandelte ich den in Alkohol unlöslichen alkalischen Rückstand zuerst mit etwas Essigsäure, trocknete dann ein, zog das essigsaure Alkali mit Alkohol aus, und löste alsdann die extractartige Substanz in Wasser auf. Ich hatte vermuthet, es könnte diese Substanz durch die bei dem Gerinnen des Serums angewandte Hitze entstanden sein, allein Lecanu's Angabe würde das Gegentheil beweisen, wenn er anders bei seinem Versuche etwas Anderes als eine Lösung von Eiweiß in freiem Alkali erhalten hat, was aus der Beschreibung seines Versuchs durchaus nicht zu ersehen ist.

Folgendes ist das numerische Resultat von Lecanu's Analyse des Blutwassers:

	1. Anal.	2. Anal.
Wasser . . . . .	906,00	901,00
Eiweiß . . . . .	78,00	81,20
Sowohl in Wasser als Alkohol lösl. Materien	1,69	2,05
Eiweiß, verbunden mit Natron . . . . .	2,10	2,55
Krystallinisches Fett . . . . .	1,20	2,10
Liquides Fett . . . . .	1,00	1,30
Chlorkalium und Chlornatrium . . . . .	6,00	5,32
Kohlens., phosphors. u. schwefels. Natron	2,10	2,00
Kohlens. Kalk u. Talkerde . . . . .	0,91	0,87
Phosphors. Kalk, Talkerde und Eisenoxyd }		
Verlust . . . . .	1,00	1,61
	1000,00	1000,00.

Das Resultat von Lecanu's Analyse des ganzen Blutes, mit Inbegriff der Bestandtheile des Kuchens, ist folgendes:

Wasser . . . . .	780,145	785,590
Faserstoff . . . . .	2,100	3,565
Eiweiß . . . . .	65,090	69,415
Farbstoff . . . . .	133,000	119,626
Krystallinisches Fett . . . . .	2,430	4,300
Liquides Fett . . . . .	1,310	2,270
Alkohol-Extract . . . . .	1,790	1,920
Eiweiß, löslich durch Natron . . . . .	1,265	2,010
Salze mit alkalischer Basis . . . . .	8,370	7,304
Salze mit Erdbasis und Eisenoxyd . . . . .	2,100	1,414
Verlust . . . . .	2,400	2,586
	1000,000	1000,000.



In Betreff der anderen vergleichenden Analysen von Frauen- und Männerblut, und von Blut von Individuen von verschiedenen Temperamenten, verweise ich auf die Abhandlung, und führe hier nur das Allgemeinste daraus an. Die Quantität des Wassers in der Blutmasse ist beim Weibe größer als beim Mann, und ist größeren Veränderlichkeiten unterworfen. Er fand es beim Weibe veränderlich zwischen 0,790 und 0,853, beim Manne zwischen 0,779 und 0,805 vom Gewicht des Blutes. Das Alter scheint zwischen dem 20sten und 60sten Jahre keinen Einfluß auf den Wassergehalt zu haben. Der Eiweißgehalt variirt zwischen 0,058 und 0,078, ohne daß verschiedenes Geschlecht oder Alter daran Theil zu haben scheinen. Die Menge der Blutkugeln ist den größten Veränderlichkeiten unterworfen; beim Weibe betrugen sie, wie er gefunden hat, 0,130 bis 0,068 vom Blute, beim Manne 0,148 bis 0,116. Eben so variirte die Quantität der Salze von 0,008 bis 0,014. Diese Extreme sind aus 10 Analysen von Frauenblut, und aus 10 Analysen von Männerblut entnommen. Nach Blutverlusten, nach den Menstruationsperioden der Frauen, findet man die Quantität der Blutkugeln im Blute bedeutend vermindert; dagegen ist der Eiweißgehalt im Blutwasser nicht so bedeutend verschieden.

Eine andere Untersuchung in demselben Gegenstande ist von Denis angestellt worden \*). Er fand dieselben Fettarten wie Lecanu; nach ihm gleichen sie aber mehr dem Hirnfett, als es nach der vorhergehenden Untersuchung der Fall wäre. Ein Fett, welches er fand, welches aber nicht beständig vorzukommen scheint, nennt er Cholesterin, und ein

---

\*) Journal de Pharmacie, XVII. 522,

anderes nennt er rothes, phosphorhaltiges Fett, dadurch characterisirt, daß es sich vor dem Schmelzen röthlich färbt. Es enthält, wie das weiße, Phosphor. Die in Alkohol lösliche extractartige Substanz betrachtet Denis als identisch mit dem Alkohol-Extract des Fleisches (Osmazom). Er gibt noch einen Bestandtheil des Blutes an, den er Cruorin nennt, der aber offenbar nichts Anderes ist, als die Substanz, die im Wasser aufgelöst zurückbleibt, wenn Faserstoff durch Kochen verändert wird. Behandelt man, nach Denis, abgeschiedenen Faserstoff bei  $+80^{\circ}$ , also noch lange nicht bei Siedhitze, mit Wasser, so erhält man jene Substanz, die er deshalb als bloß ausgezogen, und nicht als hervorgebracht betrachtet. Er scheint, nicht gekannt zu haben, was man schon vorher über diesen Gegenstand wußte. Inzwischen ist es ein ganz bemerkenswerther Umstand, wenn er anders richtig beobachtet ist, daß der Faserstoff schon vor dem Kochen vom Wasser zersetzt, und dadurch die von mir geäußerte Vermuthung erwiesen wird, daß der in Wasser, und nicht in Alkohol lösliche Extractivstoff, der bei der Analyse des Blutes nach vorhergegangener Gerinnung erhalten wird, nur ein Product der analytischen Operation sein könne. Denis hat 83 Analysen von Menschenblut angestellt. Folgende Extreme in den Resultaten verdienen angeführt zu werden.

#### Blut von Männern.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl.
Wasser	0,805	0,732	73	0,767
Eiweiß	0,063	0,0485	14,5	0,057
Farbstoff	0,186	0,1105	75,5	0,149
Faserstoff	0,004	0,002	2	0,00275

## Blut von Frauen.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl.
Wasser	0,848	0,750	98	0,787
Eiweiss	0,0684	0,050	18,4	0,059
Farbstoff	0,1671	0,0714	95,7	0,1277
Faserstoff	0,0031	0,002	1,1	0,0026

Thacheray \*) gibt an, das Pfortaderblut vom anderen Venenblut verschieden gefunden zu haben. Es soll dunkler sein als anderes venöses Blut, weniger homogen, soll ein geringeres spec. Gewicht haben, soll eher gerinnen, und mehr Serum und weniger Eiweiss als anderes venöses Blut enthalten. Dessen ungeachtet soll das Serum von Pfortaderblut ein grösseres spec. Gewicht als gewöhnliches Serum haben, was ein Widerspruch zu sein scheint. Auch soll es in der Wärme schneller coaguliren, das Coagulum sich aber weniger vollständig abscheiden, u. s. w. Diese Versuche scheinen von Jemand angestellt zu sein, der noch zu wenig Erfahrung über das gewöhnliche Verhalten des Blutes besitzt, um eine scharfe Vergleichung anstellen zu können.

Lassaigne \*\*) hat ein milchiges Serum untersucht, nachdem der Blutkuchen daraus weggenommen war. Es enthielt keinen der Bestandtheile der Milch. Seine milchige Beschaffenheit rührte nur von einem, dem Hirnfett ähnlichen, in Menge vorhandenen Fett her.

Barruel's Angabe, dass man durch den Geruch erkennen könne, von welchem Thier ein Blut herstamme, wenn man es mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure vermischt, ist von Zenneck \*\*\*) geprüft

) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 45.

\*) Journ. de Ch. med. VII. 598.

\*) Geiger's Magazin, XXXIII. 68. 172.

prüft worden. Er findet sie richtig, aber schwer mit gehöriger Sicherheit zu bewerkstelligen, gibt jedoch Vorschriften dazu.

Leuchs \*) gibt an, daß wenn man durch Kochen von Stärke mit Wasser bereiteten Stärkekleister mit Speichel vermischt, und gelinde erwärmt, das Gemische bald dünnflüssig und süßschmeckend werde, indem sich die Stärke in Zucker verwandle. Mit Stärkepulver geschieht es nicht. Weder Eiweiß, noch Leim, noch das, was beim Hartkochen eines Eies durch Wasser ausgezogen wird, besitzt dasselbe Vermögen. Diese Angabe ist zu prüfen, bevor sie angenommen wird.

Speichel.

Mitscherlich \*\*) gibt folgende Methode zur Darstellung reiner Milchsäure an: Man bereitet sich auf bekannte Weise milchsaures Bleioxyd. Die Lösung desselben vermischt man mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt das schwefelsaure Blei ab. Die Lösung wird alsdann bis zum Krystallhäutchen abgedampft, worauf milchsaures Zinkoxyd in braunen Krystallen anschießt. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. Man löst es auf, und läßt es nochmals krystallisiren, wodurch man farblose Krystalle erhält. Das reine milchsaure Zinkoxyd wird in Wasser gelöst, mit Baryt gefällt, das niedergeschlagene Zinkoxyd abfiltrirt und das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit erhält man die Milchsäure.

Milchsäure.

Löst man, nach Becquerel's Angabe \*\*\*) 5 Th. Milchzucker und 5 Th. Kalihydrat in Was-

Milchzucker.

\*) Poggend. Annal. XXII. 623.

\*\*) Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich, I.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 17. 18.

ser, und setzt 1 Th. Kupferoxydhydrat hinzu, so wird dieses zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, eben so wie es mit Zucker geschieht; wird aber die Lösung erhitzt, so wird das Oxyd zuerst zu Oxydul und dann zu Metall reducirt, was mit Zucker nicht geschieht. Erhitzt man ferner, nach Demselben, 3 Th. Quecksilberoxyd, 7 Th. Milchwasser, 9 Th. Kalihydrat und 10 Th. Wasser zusammen, so erhält man eine graue, breiige Masse, welche ihre Consistenz dem reducirten Quecksilber verdankt. Man soll damit Quecksilber, ohne Hülfe von Zinn, auf Glas befestigen können, indem man bloß die Masse dünn auf das Glas aufstreicht und erhitzt, um sie spiegelnd zu erhalten.

Ranziges  
Fett.

Charlot\*) hat angegeben, und Bonastre und Dubarraque haben es bestätigt, daß ranziges Fett, mit einer wässrigen Lösung von chorigsaurem Kalk macerirt, den ranzigen Geruch und Geschmack verliert, dabei aber theilweise verseift wird. Da die ranzige Beschaffenheit eigentlich auf der Entwicklung von Oelsäure zu beruhen scheint, und durch die Sättigung dieser letzteren mittelst einer Basis weggenommen werden kann (wozu man schon längst Magnesiahydrat gebraucht hat), so möchte diese Wirkung auch dem Kalkwasser, welches eine solche Lösung enthält, und nicht bloß dem chorigsauren Kalk zugeschrieben werden können.

Fett mit  
Phosphor.

Winkler\*\*) löste Phosphor in geschmolzenem Fett auf, füllte damit ein Porzellangefäß, überband es mit Wachspapier und feuchter Blase, und ließ es 1½ Jahr stehen. Anfangs roch es nach phosphoriger Säure und leuchtete im Dunkeln. Als

\*) Journ. de Pharm. XVII. 357. 359.

\*\*) Oken's Isis, Oct. 1831. p. 1062.

aber wieder geöffnet wurde, waren diese Eigenschaften verschwunden; es war gelb, roch ränzig, thete Lackmuspapier und war von Phosphorsäure trockentränkt. Es wurde mit seinem flachen Gewicht Wassers gekocht und erkalten gelassen. Das Fett war nun weißer und hatte unten an der Oberfläche des Wassers ein braunes, butterartiges Fett abgesetzt, wovon ein wenig in dem Wasser untergesunken war. Dieses war zähe und klebrig, besaß in hohem Grade den Geruch des Gemisches, und war in Aether und in kaltem 82procentigen Alkohol löslich. In der Wärme schmolz es zu einem gelben Liquidum, und hinterließ beim Verbrennen eine schwarze, schwer verbrennliche Kohle. Ob sie sauer war, wurde nicht untersucht. Im Wasser fand sich Phosphorsäure aufgelöst; allein die damit gebildeten phosphorsauren Salze verkohlten sich beim Erhitzen, und scheinen also etwas Analoges mit der Weinphosphorsäure enthalten zu haben. — Dieser Versuch verdient wiederholt und abgeändert zu werden.

Liebig \*) hat eine Portion der von C. G. Gmelin bereiteten und beschriebenen Allantois-säure, die etwas von der von Vauquelin und Buniva abweicht, analysirt. Er fand sie zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 31,87, Wasserstoff 3,89, Stickstoff 29,51 und Sauerstoff 34,73, entsprechend der Formel  $C^5 N^4 H^8 O^4$ ; worin also Kohlenstoff und Stickstoff in demselben gegenseitigen Verhältniß, wie in der Harnsäure, nach Kndweiss's Analyse:

Allantois-säure.

Henry und Plisson \*\*) haben das Cantharidin.

\*) Poggend. Annalen, XXI. 34.

\*\*) Journ. de Pharm. XVII. 449.

ridin analysirt, und fanden es zusammengesetzt aus Kohlenstoff 68,56, Wasserstoff 8,43, Stickstoff 13,15, Sauerstoff 13,15.

*Krankheits-  
producte.*  
Untersuchun-  
gen verschie-  
dener Flüssig-  
keiten von  
Cholerakran-  
ken.

Hermann \*) hat während der Cholera-Epidemie zu Moskau eine Untersuchung des Blutes und der Ausleerungen von Cholerakranken angestellt. Er war dabei zu dem sonderbaren Resultat gekommen, daß gesundes Menschenblut freie Essigsäure enthält, daß diese aber bei der Cholera verschwindet, so daß das Blut im gesunden Zustande sauer, während dieser Krankheit alkalisch reagire. — Ein Irrthum, der nachher von Allen, die gleiche Untersuchungen anstellten, widerlegt worden ist, indem Alle sowohl das gesunde als das Cholerablut sauerlich fanden. — Bei Untersuchung der Galle fand er, daß gesunde Galle, in Alkohol aufgelöst, nicht von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt wird, wohl aber vom basischen, während umgekehrt die Galle von Choleraleichen nicht vom basischen, wohl aber vom neutralen gefällt wurde. Diese Angaben werfen auf Hermann's Untersuchung einen Schatten von Unzuverlässigkeit und von Verdacht, da er seine Beobachtungen nicht genug geprüft hat und sich dabei von einer vorgefaßten theoretischen Ansicht habe leiten lassen. Untersuchungen der Galle sind schwieriger als andere, und man kann nicht vorhersagen, daß jeder, welcher ein Krankheitsproduct zu analysiren anfängt, ohne zuvor viele Erfahrungen über das Verhalten desselben Productes im gesunden Zustande gesammelt zu haben, irre geführt werden wird. — Indessen ist durch Hermann's Versuche richtig erwiesen worden, was auch vorher alle Anderen bestätigt haben, daß während

\*) Poggend. Annalen XXII. 161.

**Cholerazustandes** das Blut so viel Wasser verliert, **dafs** es ein gröfseres spec. Gewicht bekommt, und **consistenter** und dickflüssiger wird. Zuletzt wird **der** aufgelöste Faserstoff, in Folge einer anfangenden Gerinnung, gelatinös, und das Blut hört auf, in **den** Adern zu fliefsen, ehe noch das Leben erloschen ist. Das spec. Gewicht des Urins dagegen war nur 1,006, während es im gesunden Zustande 1,02 bis 1,03 ist. Was durch Erbrechen ausgeleert wird, ist von gleicher Natur mit dem, was durch den Stuhlgang weggeht; es ist sauer und enthält ausserdem Speichelstoff, eine osmazomartige Materie, Schleim und essigsäure und buttersäure Salze. — Das von Cholerakranken ausgebrochene Wasser war schmutzig gelblich, unklar und roch sauer. Sein spec. Gewicht variirte zwischen 1,006 und 1,0035, indem es beim Fortschreiten der Krankheit dünner wurde. Es gerann nicht durch Kochen, woraus Hermann schlofs, dafs es kein Eiweifs aufgelöst enthielt, wiewohl es bekannt ist, dafs eine so verdünnte Eiweisslösung durch Kochen nicht gerinnt. Im Uebrigen fand Hermann darin:

Wasser und Schleim . . . . .	990,00
Osmazomartige Substanz . . . . .	6,51
Speichelstoff . . . . .	1,04
Essigs. und phosphors. Natron mit etwas phosphors. Kalk- und Talkerde . . .	1,56
Wasserfreie Essigsäure . . . . .	0,89.

Er erklärt, keine Spur von freier Salzsäure darin gefunden zu haben, ohne diefs jedoch durch einen einzigen positiven Versuch zu beweisen; z. B. er destillirte die Flüssigkeit; das Destillat war sauer, wurde aber nicht mit salpetersaurem Silber geprüft, sondern mit Kalk gesättigt, eingekocht u. mit Schwefelsäure vermischt, welche den Geruch nach Essig-



säure entwickelte. Wie leicht man hierbei durch den von thierischen Substanzen modificirten Geruch der Salzsäure getäuscht werde, darauf habe ich in meiner Thierchemie aufmerksam gemacht. Indessen hält Hermann das bei dieser Krankheit Ausgebrochene für Magensaft, welcher Umstand für die Theorie der Krankheit von Wichtigkeit sei.

Dulk \*) hat während der Cholera-Epidemie in Königsberg über die von Cholerakranken durch Erbrechen und den Stuhlgang ausgeleerten Materien Untersuchungen angestellt. Bekannt mit den Angaben von Hermann, deren Richtigkeit er zu prüfen suchte, erhielt er andere Resultate. Das Ausgebrochene war sauer, die Ausleerungen durch den Stuhlgang alkalisch. Das erstere hatte alle Eigenschaften, welche einen Gehalt an Magensaft bezeichnen. Die freie Säure darin war Salzsäure; als die saure Flüssigkeit in dem einen Falle mit kohlensaurem Baryt, in dem andern mit kohlensaurem Blei gesättigt wurde, so wurde im ersteren Baryt in der Auflösung erhalten, im letzteren aber durchaus kein Bleioxyd, so daß die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wurde, zum Beweis, daß sich basisches Chlorblei gebildet hatte. — Eiweiß wurde nicht darin gefunden, und von Galläpfeln wurde sie nur ganz unbedeutend gefällt. Die Stuhlausleerung dagegen enthielt freies Alkali und Eiweiß, und verhielt sich in Allem wie Darmsaft, dem sogar der Kothgeruch fehlte. — Den Harn fand Dulk eben so verdünnt wie Hermann. Die Zusammensetzung des Harns schien nur darin verändert, daß er weniger Substanzen, und namentlich weniger Harnstoff, der jedoch nicht ganz fehlte, aufgelöst enthielt.

---

\*) Die Cholera von Dr. L. W. Sachs, p. 345.

Mialhe und Joret \*) haben zwei Fälle von **Gastrodynie** angeführt, in welchen sie die **ausgebrochene saure Masse** gesammelt, destillirt, das saure Destillat mit Kali gesättigt, zur Trockne verdunstet und mit Schwefelsäure versetzt haben, wobei sie alsdann den Geruch der Essigsäure bemerkt haben wollen. Ohne zu bestreiten, daß sich dies wirklich so verhalten habe, so glaube ich doch keineswegs, daß diese Angabe beweist, daß die Säure Essigsäure ist; denn bekanntlich beklagen sich die Kranken darüber, daß nach solchem Erbrechen ihre Zähne stumpf werden; dies kann aber Essig von einer Concentration, wie sie im menschlichen Körper möglich ist, nicht bewirken. Sie fanden übrigens, daß das Destillat die Silberauflösung fällte, aber die Menge des Niederschlags schien ihnen in keinem Verhältniß mit der Menge des nach dem Sättigen und Abdampfen erhaltenen Salzes zu stehen. Die Frage wird nicht eher entschieden, als bis man die Säure im Salze erkennt.

Ausgebrochene Materie bei Gastrodynie.

Lassaigue \*\*) fand die bei einem Pferde theils Tuberkeln bei in der Lunge, theils in der Leber gefundenen Tu- einem Pferde. berkeln zusammengesetzt aus:

	Lunge.	Leber.
Coagulirtem Eiweiß	40	50
Phosphorsaurem Kalk	35	45
Kohlensaurem Kalk	9	4
In Wasser löslichen Salzen	16	1,

letztere waren Kochsalz und kohlensaures Natron.

Trevet \*\*\*) hat eine Concretion aus einem Hoden eines 60jährigen Mannes untersucht. Sie

\*) Journ. de Pharm. XVII. 622.

\*\*) Journ. de Ch. med. VII. 694.

\*\*\*) A. a. O. pag. 107.

bestand aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, mit einer kleinen Menge nicht genau bestimmter thierischer Materie.

**Desinfection  
durch  
Wärme.**

Bei den zur Abwehrung der Cholera errichteten Quarantaine-Anstalten stellte sich der Uebelstand heraus, daß viele Waaren, wenn sie zur sicheren Zerstörung des Ansteckungsstoffes einer hinreichenden Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, bedeutend Schaden leiden. Dies veranlaßte Henry \*) in Manchester, Versuche anzustellen, den Ansteckungsstoff durch Erhitzen zu zerstören. Er zeigte zuerst, daß die meisten Waaren von einer bis zu  $+100^{\circ}$  gehenden trocknen Wärme nicht beschädigt werden, und daß, wenn eine Veränderung daran bemerkt wird, dies nur eine Folge des Austrocknens ist, wie z. B. bei Baumwolle, die dadurch spröde wird, was aber Alles wieder verschwindet, sobald die natürliche Feuchtigkeit aus der Luft wieder aufgenommen ist. Die Versuche, die er über verschiedene Ansteckungsstoffe anstellte, wie z. B. von Kuhpocken, Scharlach, haben gezeigt, daß diese, durch Einwirkung einer Temperatur von  $80^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$ , das Vermögen, die Ansteckung weiter fortzupflanzen, verloren hatten. Diese Idee ist von großer Wichtigkeit, und verdient, zur Erlangung sicherer Resultate, weiter verfolgt zu werden.

**Producte von  
der Verän-  
derung von  
Thierstoffen.  
Knochengal-  
lerte.**

Schon vor einiger Zeit hatte d'Arcet eine verbesserte Methode, aus Knochen die Gallerte auszu- ziehen, erfunden; sie besteht darin, daß von Fett befreite, zerkleinerte Knochen dem Dampfe von kochendem Wasser ausgesetzt werden, in einem eigenthümlichen Apparat, worin der Wasserdampf von

---

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 363. XI. 48.

den bis zu seiner Temperatur erhitzten Knochen-  
 spähnen condensirt, und in eine Auflösung von  
 Leim verwandelt wird, welche unten aus dem Ap-  
 parate ausfließt. Auf diese Weise wird, mit gerin-  
 gen Kosten, eine Gallert-Auflösung erhalten, die auf  
 d'Arcet's Vorschlag in mehreren Hospitälern und  
 Armenanstalten zur Suppe gebraucht wird. Gegen  
 diese Anwendung sind mehrere Einwürfe gemacht  
 worden, unter anderen von einem Arzte Donné,  
 der erklärt, daß diese Auflösung, wenn sie allein an-  
 gewendet werde, durchaus nicht nährend sei, wieauch  
 aus den von ihm an sich selbst angestellten Versuchen  
 hervorgehe. Diefß gab zu mehreren Untersuchun-  
 gen Anlaß, aus welchen das schon längst bekannte  
 Resultat hervorging, daß kein ungemischtes Nah-  
 rungsmittel zum Bedarf des Körpers hinreicht, der  
 stets ein Gemenge von mehreren bedarf, wenn alle  
 verschiedenen lebendigen Theile richtig ernährt wer-  
 den sollen. Vor Anderen hat Edwards durch klug  
 angestellte Versuche erwiesen, daß ein Mensch, der  
 von Knochengallerte und Brod lebt, dadurch sein  
 Gewicht beibehalten kann, während diefß mit Brod  
 allein nicht der Fall ist; ein noch im Wachsen be-  
 griffener junger Hund bleibt jedoch bei einer solchen  
 Diät im Wachsthum zurück, und nimmt in mehreren  
 Monaten unbedeutend an Gewicht zu. Bekommt er  
 aber Brod und Suppe von gekochtem Fleisch, so fährt  
 er zu wachsen fort, dem zufolge also die Suppe von  
 gekochtem Fleisch nährnde Bestandtheile enthalten  
 muß, die nicht in der Knochengallerte enthalten  
 sind, und nicht aus dem gelatinirenden Theil darin  
 bestehen. Ich führe diesen Umstand um so mehr  
 an, weil er eine practische Bestätigung dessen ist,  
 was ich, auf den Grund der chemischen Untersu-

ehung der Knochen und des Fleisches, bereits 25 Jahren zu erweisen suchte \*).

Paraffin aus  
Thierstoffen.

Reichenbach \*\*) hat gezeigt, dass in bei der Destillation von Thierstoffen überdestillirten ammoniakalischen Theer Paraffin und Eupion enthalten sind, gleich wie es bei dem aus Pflanzstoffen erhaltenen Theer der Fall ist, nur dass dieser weniger Paraffin und mehr Eupion, als von der trockenen Destillation des Holzes abdestillirende Theer enthält. Im thierischen Brandöl fand Reichenbach noch ein anderes Fett gefunden, welches er Cholesterin nennt und für identisch mit dem Gallenfett hält, indem es, nach seiner Meinung, nicht ein Product, sondern ein Educt von der Destillation sei. Man erhält es auf folgende Weise: Man destillirt rohes Dippel'sches Oel aus einer Retorte bis zur Trockne. Das Destillat wird rectificirt. Das erste Drittheil, ein dünnflüssiges Oel, wird besonders genommen; es enthält nichts von dem gesuchten Stoff. Die zuletzt übergehenden Oele werden wiederum umdestillirt, und das zuerst kommende leichte Oel abgenommen. Diese Operation wird so oft wiederholt, als man noch leichtes Oel bekommt. Alsdann wird das Destillat mit seinem 5- bis 6fachen Volumen Alkohol von 0,82 specif. Gewicht vermischt und gut zusammengeschüttelt. Eupion und Paraffin werden abgeschieden; die Alkohollösung wird alsdann einige Grade unter 0° abgekühlt, wobei das Fett herauskrystallisirt. Es muss ohne Erwärmung abgeschieden und die Krystalle bei demselben Kältegrad ausgepresst werden.

\*) Föreläsningar i Djurkemien. Stockholm 1808. T. II. p. 132 u. 180.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 273. II. 129, 273, 502.

**Sie** enthalten noch so viel Brandöl, daß sie beim geringsten Erwärmen schmelzen. Um sie ganz rein zu erhalten, werden sie noch einige Male aufgelöst, umkrystallisirt und ausgepresst. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist weiß, in dünnen Kanten durchscheinend, geschmack- und geruchlos, spröde, im Bruche dicht, und fühlt sich fettig an. Sein spec. Gewicht ist 0,9256. Er schmilzt bei  $+100^{\circ}$  und kocht bei  $+350^{\circ}$ , wobei der größte Theil unverändert überdestillirt. Ein Theil wird braun und zersetzt, aber allem Anschein nach nur auf Kosten der Luft. Im geschmolzenen Zustand ist er durchsichtig; beim Erstarren krystallisirt er. Geschmolzen macht er auf Papier Fettflecken. Beim Siedepunkt läßt er sich entzünden, und brennt mit klarer Flamme ohne Rauch und ohne Rückstand. Vermittelt eines Doctes brennt er wie Wachs oder Talg. Mit Mennige oder Quecksilberoxyd erhitzt, färbt er sich braun, unter Reduction des Metalles. In Wasser ist er unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, in kochendem nach allen Verhältnissen. Beim Verdunsten der Lösung schießt er in strahligen oder blättrigen Krystallen an. Er ist in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich, und wird nicht durch Alkohol daraus gefällt. Er verbindet sich begierig mit Chlor, Brom und Jod. Mit Chlor schmilzt er und wird grüngelb. In der Wärme kann ein Theil Chlor ausgetrieben werden, ein anderer Theil bleibt damit chemisch verbunden. Die Verbindungen mit Brom und mit Jod sind fest. Wie andere Fette, löst er Schwefel und Phosphor auf. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet er sich; durch Wasser wird er daraus gefällt. Die Verbindung ist gelatinös; beim Erhitzen zersetzen sie sich gegenseitig. Von verdünnter Salpetersäure wird er nicht

angegriffen. Mit concentrirter schmilzt er und wird flüssig. Er nimmt dabei einen Theil Säure aus der Flüssigkeit auf; welche erstere er hartnäckig zurückhält, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden. Salzsäure, Essigsäure und andere Pflanzensäuren wirken nicht besonders darauf. Eben so wenig kaustische Alkalien; aber Kalium, damit zusammengeschmolzen, verwandelt sich in wasserfreies Kali, welches mit dem Rückstand verbunden bleibt. Die Masse wird gelatinös und schmilzt bei  $+30^{\circ}$ . Wasser zieht Kali aus und läßt das Fett unverändert zurück. Es verbindet sich mit fetten und flüchtigen Oelen, Campher, Harz, Thierfett und Brandfett aller Art. Zu gleichen Theilen mit Colophonium zusammengeschmolzen, wird es bei  $+30^{\circ}$  flüssig und giestet krystallinisch. — Vergleicht man alle diese Eigenschaften mit denen des Cholesterins, namentlich die, mit Salpetersäure keine Cholesterinsäure zu geben, so findet man hinreichende Gründe, diesem Brandfett einen anderen Namen als Cholesterin zu geben.

Zuletzt habe ich noch hinzuzufügen, daß Reichenbach eine ausführliche Untersuchung \*) über Unverdorben's Salzbasen aus dem Dippel'schen Oel angestellt hat, und daß es ihm durchaus nicht hat glücken wollen, weder auf die von Unverdorben angegebene Art, noch auf anderen von ihm selbst versuchten Wegen, einen dem Odorin, Animin etc. ähnlichen Körper zu erhalten. Er zieht hieraus den Schluß, daß diese Körper nicht existiren, und daß sich Unverdorben's Arbeit auf Irrthümer gründe. — Da ich von Unverdorben Odorin und Animin erhalten habe, welche die von ihm angegebenen Eigenschaften besitzen, so kann ich in Reichenbach's Untersuchung nur den Beweis finden, daß diese Basen nicht so leicht zu erhalten sind, und daß die Darstellungsmethode einer näheren Bestimmung bedarf. Jedenfalls muß sich Unverdorben hierdurch aufgefordert sehen,

---

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 464. II. 46.

die Ursache dieser Verschiedenheit in den Resultaten nachzuweisen.

## *G e o l o g i e.*

Auf v. Humboldt's Veranlassung sind an vielen Stellen im Preussischen Staate Versuche über die Temperatur-Aenderung in der Tiefe von Gruben angestellt worden, über deren Resultat Gerhard \*) einen ausführlichen Bericht geliefert hat. Sie stimmen alle darin überein, daß sie die Zunahme der Temperatur bestätigen, wiewohl die Grösse dieser Zunahme für eine bestimmte Tiefe, zufolge einer Menge von Nebenumständen, sehr veränderlich war, z. B. zwischen 77 und 454 Paris. Fufs für 1° R. Die Mittelzahl war 208 Paris. F. auf 1 Grad Reaumur, oder 166½ auf 1 Gr. Celsius.

Ein hierher gehörender Versuch ist auch von Magnus \*\*) angestellt worden, in einem Bohrloch bei den 4 Meilen von Berlin entfernten Rüdersdorffer Kalkbrüchen. Magnus erfand zu diesem Endzweck ein Maximumthermometer von der Einrichtung, daß von zwei gleichgehenden Thermometern das eine oben eine Oeffnung hat, durch welche es mit Quecksilber fast vollgefüllt wird; dieses wird in ein geeignetes Futteral eingeschlossen und in das Bohrloch eingesenkt. Indem das Quecksilber steigt, fließt der Ueberschuß davon aus, so daß sich das Thermometer bei der Temperatur, die es bekommt, gerade voll erhält. Vergleicht man alsdann nach dem Versuche den Stand beider Thermometer bei einer niedrigeren Temperatur, so ist daraus leicht zu berechnen, bei welcher Temperatur das Thermometer mit dem darin enthaltenen Quecksilber wieder voll wird. Magnus fand bei 380 Fufs Tiefe +17°,1, bei 500 Fufs +17°,75, und bei 655 Fufs

\*) Poggend. Annal. XXII. 497.

\*\*) A. a. O. XXII. 149.



Tiefe  $+19^{\circ},8$ , was ungefähr 100 Fuß für jeden Grad, um welchen die Temperatur steigt, ausmacht.

Versuche mit gleichem Resultat sind von Fox\*) auf den Gruben in Cornwall angestellt worden, wo man die Grubenwasser um so wärmer findet, aus je größerer Tiefe sie kommen.

Die Geologie ist auch im Laufe von 1831 mit Untersuchungen über geologische Beschaffenheit einzelner Stellen bereichert worden, wovon natürlicher Weise an diesem Orte keine Rechenschaft abgelegt werden kann.

Von Schriften allgemeinen geologischen Inhalts vom J. 1831 glaube ich vorzugsweise die: *Sections and Views illustrative of geological phenomena*, of H. L. de la Beche, nennen zu müssen. Dieses Werk enthält 40 lithographirte und colorirte Tafeln von geologischen Thatsachen.

Im Laufe des Jahres haben die Zeitungen der Entstehung eines Vulcans im Mittelländischen Meere, zwischen Sicilien und der afrikanischen Küste, Erwähnung gethan. Er ist nun wieder versunken, indem an der Stelle dieselbe Untiefe geblieben ist, die schon früher unter dem Namen Nerita bekannt war, und die gänzlich aus losen vulcanischen Producten besteht, zum Beweis, daß sie sich wahrscheinlich nicht zum erstenmal aus dem Meere erhoben hat. Der Vulcan hatte 2200 Fuß im Umkreis, und sein Gipfel war ungefähr 200 Fuß über der Meeresfläche. Im Innern hatte er einen Krater mit Wasser gefüllt, welches kochte und rauchte; hier und da entwickelte sich schwefligsaures Gas. Das Wasser im Krater war Meerwasser und schien mit dem Meere in gleichem Niveau zu stehen. Es war, gleich dem Meerwasser rund herum, sehr sauer.

---

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 94.

# **Jahres - Bericht**

über

**die Fortschritte**

der

**physischen Wissenschaften;**

von

**Jacob Berzelius.**

geleitet an die schwedische Akademie der Wissenschaften,  
den 31. März 1833.

---

**Aus dem Schwedischen übersetzt**

von

**F. Wöhler.**

---

*Dreizehnter Jahrgang.*

---

**Tübingen,**

**bei Heinrich Laupp.**

**1834.**



# I n h a l t

## Physik und Chemie.

	Seite
<i>Schall.</i> Vocaltöne und Zungenpfeifen	1
Combinationstöne	3
Neue Art Klangfiguren hervorzubringen	4
<i>Licht.</i> Theorie der Transmission durch Media und Brechung auf ihren Oberflächen, nach der Undulations-Hypothese	5
Theorie der doppelten Strahlenbrechung und der elliptischen Polarisation	6
Leichter Versuch, die Interferenz des Lichts zu zeigen	6
Gefärbte Ringe um leuchtende Punkte in nebeliger Luft	7
Neue Art von gefärbter, fransenartiger Strahlenbrechung	7
Einfluß der Temperatur-Veränderung auf doppelte Strahlenbrechung	8
Axen mit doppelter Refraction beim Glauberit	9
Strahlenbrechung im Borax	10
Sonderbarer chinesischer Spiegel	10
Photometer	12
<i>Wärme.</i> Ungleichheit der Wärmestrahlen in den ungleichen Theilen des prismatischen Farbenbildes vom Sonnenlicht	12
Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media	15
Radiation der Wärme von und zu Körpern	22
Ausdehnung liquider Körper durch Wärme	23
Verhalten von Wasser zur Oberfläche eines glühenden Körpers	23
Siedepunkt eines Gemenges von zwei, nicht chemisch mit einander verbindbaren Flüssigkeiten	31
Tension der Quecksilberdämpfe	32
Luftthermometer	33
<i>Electricität.</i> Fortgesetzte Versuche von Ohm	33
Hydroelektrische Versuche von Marianini	34
Verhältniß der Electricität zur chemischen Affinität	35
<i>Electro-magnetische u. magneto-electrische Phänomene.</i> Versuche von Faraday	36
Versuche von Pixii	37
Versuche von Nobili und Antinori	41
Electro-magnetische Versuche von Sturgeon	41
Wirkung der Temperatur auf den Magnetismus verschiedener Metalle	43
Magnetstahl, der nicht an Polarität verliert	43
Erdmagnetismus	44
Methode, die Schwingungen der Magnethadel mit Genauigkeit zu beobachten	44
<i>Allgemeine physikalische Verhältnisse.</i> Wiederholung von Newton's Gravitations-Versuchen	47
Endosmose	48
Verdunstung aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser	49
Barometer	50
Eigene Veränderungen in der Atmosphäre	52

	Meteorsteine und Nordlichter
<i>Allgemeine</i>	Gestalt der Atome
<i>chemische</i>	Die atomistische Theorie und die Isomorphie in Frage
<i>Verhältnisse.</i>	gestellt
	Verhältniß zwischen Atomen und Volumen
	Atomgewichte
	Untersuchungen über die Grenze der Wirkungen chemischer Reactionen
	Einfluß des Wassers auf Verwandtschaften
<i>Metalloide.</i>	Wasserstoff, dessen Superoxyd
	Phosphor, dessen Hydrat
	Phosphoroxyd
	Phosphorwasserstoff
	Schwefel, seine Verbindung mit Chlor
	Chlorschwefel mit Phosphorwasserstoff
	Phosphor mit Chlor und Wasserstoff
	Jod, dessen Bleichkraft
	Kohlenstoff, neuer Kohlenwasserstoff
<i>Sauerstoff-</i>	Schwefelsäure, neue Bereitungsart
<i>säuren.</i>	Wasserfreie Schwefelsäure
	Phosphorsäure, ihr Wassergehalt
	Kohlensäure, Messung ihrer Menge in der Luft
<i>Wasser-</i>	Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff
<i>stoffsäuren.</i>	Cyanwasserstoffsäure, Bereitung
	Cyanwasserstoffsäure, Umwandlung in Ameisensäure und Ammoniak
	Cyanschwefelwasserstoffsäure
<i>Metalle.</i>	Die Oxyde einiger Metalle krystallisirt zu erhalten
	Kupferoxyd
	Kupferoxydal
	Bleioxyd
	Kobaltoxyd und Zinkoxyd
	Darstellung von Phosphormetallen. Phosphorkupfer
	Phosphorblei
	Phosphorzinn
	Phosphorkobalt
	Phosphornickel
	Phosphoreisen
	Phosphorchrom
	Phosphor-Zink und -Mangan
	Phosphorquecksilber
<i>Alkali- und</i>	Kali, Kausticirung
<i>Erden-Me-</i>	Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoff
<i>talle.</i>	Schwefelnatrium mit Krystallwasser
	Bariumsuperoxyd
	Béryllerde, ihre Zusammensetzung
	Thonerdehydrat
<i>Electronega-</i>	Arsenige Säure ist dimorph
<i>tive Metalle.</i>	Antimonoxyd, ebenfalls dimorph
	Antimon von Arsenik zu befreien
	Tellur, sein Atomgewicht und spec. Gewicht

	Seite
Tellurige Säure	96
Tellursäure	98
Tellur, Darstellung aus Blättererz	102
Titan, ungewöhnlich großes Stück	103
<i>Electroposi-</i> Gold-Purpur	103
<i>tive Metalle.</i> Platin, dessen Schweißbarkeit	106
Platin in fein vertheiltem Zustande	107
Silber, neue Reductionsart aus Chlorsilber	108
Zinn, neues Oxyd desselben	108
Wismuth, neues Superoxyd	110
Wismuthsuboxyd	112
Blei, Reinigung der Glätte von Kupfer	112
Mennige	113
Zink, dessen Reinigung	114
Zinkoxyd, reines, Bereitung aus Zinkvitriol	115
Schwefelzink	116
Eisen, krystallisirtes	116
Eisen vor Rost zu bewahren	117
Krystalle von Eisenoxyd und Hydrat auf metall. Eisen	117
Schwefelkies, künstlich gebildet	118
Nickel, krystallisirtes Arseniknickel	119
Kobalt, dessen Superoxyd	119
Uran, Reinigung seines Oxyds	120
Mangan, dessen Säuren	121
<i>Salze.</i> Jodkalium	126
Cyankalium	128
Schwefelcyankalium	129
Chlorsaures Kali	129
Saures weinsaures Kali	130
Borax-Weinstein und Cremor tartari solubilis	131
Ammoniak mit Chlorschwefel	132
Ammoniak mit Chlorphosphor	133
Zusammensetzung der mit den Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze	133
Bereitung von Chlorbarium	133
Chlorigsaure Kalkerde	134
Verbindung von kohlensaurem Kalk mit kohlensaurem Natron und Wasser	134
Phosphorsaures Ammoniak-Talk und phosphorsaures Ammoniak-Mangan	135
Chloraluminium mit Krystallwasser	135
Chloraluminium mit Ammoniak und mit Phosphorwasserstoff	136
Eisenchlorid mit Phosphorwasserstoff und mit Ammoniak	136
Berlinerblau	136
Cyaneisenbarium	137
Zinnchlorid und Schwefelwasserstoff	137
Zinnchlorid und Phosphorwasserstoff	138
Zinnchlorür	138
Chlorblei, dessen Löslichkeit in Wasser und Alkohol	139
Doppelsalz von Essigsäure mit Kupferoxyd und Kalk	139

## VI

	Sein
Cyanquecksilber, Bereitungsart	130
Chromsaures Quecksilberoxydul	140
Ameisensaures Quecksilberoxydul	140
Ameisensaures Silberoxyd	141
Platinchlorid mit Kalkwasser	141
Verbindungen des Platins mit Jod	142
Platinjodür	142
Platinjodid und dessen Doppelsalze	143
Titanchlorid mit Ammoniak und mit Phosphorwasserstoff	144
Antimonsuperchlorid mit Phosphorwasserstoff und mit Ammoniak	145
Doppelsalz von saurem weinsauren Kali und arseniger Säure	146
<i>Chemische Analyse.</i> Silberprobirung auf nassem Wege	146
Fällung von Verbindungen aus einem Lösungsmittel, worin sie ungleich löslich sind	146
Trennung von Thonerde und Beryllerde	148
Trennung der Zirkonerde von Eisenoxyd	149
Trennung von Titansäure u. Eisenoxyd	149
Trennung von Chromoxyd u. Eisenoxyd	149
Trennung von Blei- und Wismuthoxyd	150
Kupfer in Blei vor dem Löthrohr zu entdecken	151
Fällung von Silicaten aus Salzsäure durch kohlensaure Kalkerde	151
Apparat zum Trocknen	152
Apparat zur Erhaltung einer unveränderlichen Temperatur zwischen 100° und 250°	153

## *Mineralogie.*

<i>Neue Mineralien.</i>	Manganhaltige	154
	Mangansuperoxydhydrat	154
	Manganoxydoxydul-Silicat	154
	Uwarowit	156
	Phenakit	156
	Chloritspath	157
<i>Bekannte Mineralien.</i>	Achner Eisenmasse	157
	Gediegen oder Meteoreisen, Molybdän und Kupfer enthaltend	158
	Natürliche Arsenikmetalle	159
	Arsenikglanz	160
	Blättererz	161
	Schrifterz	162
	Brannstein, dessen Sauerstoffgehalt	163
	Kupfermanganerz	163
	Franklinit	164
	Natürliches Bleioxyd	165
	Uranpecherz	165
	Farbe des Carneols und Hyacinths	165
	Diaspor	166
	Thon	166

## VII

	Seite
Chromhaltiger Thon	167
Pyrophillit	167
Electrisches Verhalten des Marekanits, Turmalins und Topases	167
Chabasit	168
Humboldthilit	169
Augit und Hornblende	169
Granat	171
Erdige Mineralien von verschiedener Zusammensetzung, Ochran	174
Fetter Bolus	174
Kieselsinter	174
Alumocalcit	174
Kollyrit	174
Talksteinmark	174
Pinguit	174
Hypochlorit	175
Kieselsaures Kupferoxyd	175
Titaneisen	175
Zinkbleispath	176
Blaues arseniksaures Kupferoxyd	177
Hyacinthrothes Uranpecherz	177
Salpetersaures Natron	178
Schwefelsaures Kupferoxyd	178
Flussspath	178
Idrialin	179
Wasser	180
Arsenik in Grubenwasser	180
Neue Bestandtheile im Mineralwasser	181

## *Pflanzenchemie.*

Zusammensetzung der organischen Atome	185
Zusammengesetzte organ. Atome, die sich wie einfache verhalten. Benzoyl	197
Chlorbenzoyl	199
Brombenzoyl	201
Jodbenzoyl	201
Cyanbenzoyl	201
Schwefelbenzoyl	202
Benzamid	204
Benzoëäther	208
Benzoin	208
Organische Molecule	210
Analyse organischer Körper durch Verbrennung	211
Prüfung organischer Stoffe vor dem Löthrohr	215
<i>Pflanzen-</i> Essigsäure	216
<i>säuren.</i> Zusammensetzung der Essigsäure	217
Citronensäure. Sättigungscapacität u. Zusammensetzung	219
Citronensaures Bleioxyd	220
Citronensaure Baryterde	221



	Citronensaure Kalkerde	218
	Citronensaures Natron	218
	Mehrere Arten von wasserhaltiger Citronensäure	218
	Aepfelsäure	225
	Brenzweinsäure	226
	Brenzweinsäure Salze	226
	Zweite Brenzweinsäure	231
	Benzoësäure	231
	Ameisensäure	234
	Chinasäure	235
	Chinasäure Salze	235
	Mekonsäure	240
	Gallussäure, Reactionen	246
	Baldriansäure	247
	Baldriansäure Talkerde	247
	Fumariasäure	247
	Anchusasäure	248
	Morphin, dessen Reinigung	249
	Blaue Farbe des Morphins mit Eisenorydsalzen	249
	Codein, neue vegetabilische Salzbasis im Opium	250
	Narcotin	254
	Narcéin	259
	Chinin und Cinchonin	263
	Cyaneisenchinin	264
	Chinasäures Chinin und Cinchonin	265
	Aricin, neue Salzbasis in einer Chinaart	265
	Delphinin und Solanin	266
	Corydalin	267
	Buxin	267
	Daturin	268
	Atropin und Hyoscyamin	269
	Hyoscyamin	273
	Drupacin	277
<i>Indifferente</i>	Zucker	274
<i>Pflanzen-</i>	Eigene Zuckerart im Mutterkorn	275
<i>stoffe.</i>	Gummi	276
	Eigene Säure aus Gummi und Zucker mit Chlor	280
	Gummihaltige Concretion in der Wurzel von Rumex acutus	280
	Inulin	281
	Oele. Verhalten der fetten und flüchtigen Oele zu Sauer- stoffgas	281
	Wirkung von salpetriger Säure auf fette Oele	284
	Elaidin	286
	Elaidsäure	287
	Palmin	288
	Palminsäure	289
	Ranziges Fett	291
	Palmöl	291
	Wachs aus Lärchenschwamm	293
	Cerin, Ceraïn und Myricin	293

## IX

	Seite
Flüchtige Oele. Kupfergehalt darin	294
Cubebenöl	294
Campher und Stearopten der sauerstofffreien Oele	295
Terpenthinöl, Zusammensetzung	295
Citronenöl, Zusammensetzung	296
Camphogen und Campher	296
Campher aus Lavendelöl	297
Stearopten aus Pfeffermünzöl	297
Anis-Stearopten	297
Vermehrte Löslichkeit des Camphers in Wasser durch Basen	299
Jalappeharz mit Lärchenschwammharz verfälscht	299
Meccabalsam	299
Catechu	301
Cautschuck	302
Lactucarium	304
Aqua destillata Lactucæ	305
Mekonin	306
Opium, neue Bestandtheile darin	311
Opiumharz	311
Fett im Opium	313
Cautschuck im Opium	313
Santalin	313
Olivil	314
Sarcocolin	314
Piperin	314
Pektin	315
Struthiin und Saponin	316
Sinapin	317
Neue Substanz in der Sarsaparillwurzel	319
Ergotin	319
Picrolichenin	319
Entfuselung des Alkohols	321
Fluorborgas und Alkohol	321
Brenzweinsäureäther	321
Essigäther	322
Sauerstoffäther oder Acetal	323
Harz vom Sauerstoffäther	327
Holzgeist	327
Weinphosphorsäure	329
Weinschwefelsäure	332
Ethionsäure. Aetherschwefelsäure	333
Weinchlorwasserstoffsäure	336
Brom und Alkohol	338
Bromwasserstoffäther	339
Bromal	339
Bromkohlenstoff	340
Producte der Essiggährung	341
Essiggeist	342
Nancysäure	342
Quellsäure und Quellbasisäure	343
Petroleum	347

**Producte der trocknen Destillation. Wachsöl****Kreosot****Picamar****Naphtalin****Naphtalinschwefelsäure****Paranaphtalin****Kupfer in der Pflanzenasche****Pflanzen - Analysen****Thierchemie.****Thierelectrische Phänomene****Quelle des Stickstoffgehalts der pflanzenfressenden Thiere***Untersu-  
chungen über  
das Blut.***Umwandlung des venösen in arterielles durch Salze****Untersuchungen über das Blut, von Müller. Lycophe****Blutkugeln und ihre Kerne****Faserstoff****Chylus und Eiweiß****Natur des Farbstoffs im Blut****Cholerablut****Athmen der Insekten****Analyse des Speichels****Kreatin, neuer Bestandtheil des Fleisches****Kuhmilch****Milchsäure****Karmin, Coccusroth****Rothe Coralle****Ameisensäure in der gewöhnlichen Fliege und in Oniscus asellus***Krankheits-  
producte.***Blatternhülsen****Concrement in der Lunge eines Pferdes****Tumor in der Niere einer Frau****Concretion in der pars uterina placentae****Aufbewahrung von Thierstoffen***Producte von  
der Zerstö-  
rung thieri-  
scher Stoffe.***Ambrein und Ambreinsäure****Cholesterinsäure****Odorinsalze****Reinigung des Odorins von brenzlichem Oel****Salzsaures Odorin****Geologie.****Entstehung der Berge****Thatsachen gegen die plutonische Ansicht der Geogenie****Ob Erdbeben mit dem Barometerstand in Zusammen-  
hang stehen****Veränderung des Niveau's im Caspischen Meer****Leonhard's Werk über die Basaltgebilde****Geognostische Karte von Schweden****Geognostische Karte von Jemtland und dem nördlichen  
Amt von Trondhjem**

## *Physik und Chemie.*

Die Theorie vom Schall bietet eine reiche Quelle für Forschungen dar, und manchen ganz allgemeinen Umstand in diesem Felde konnte die Theorie bis jetzt noch nicht in ihr Gebiet hineinziehen. Jedes Ohr gewahrt mit Leichtigkeit nicht allein den Unterschied zwischen dem Ton einer Violine und dem einer Trompete, sondern es unterscheidet auch zwischen den gleichartigeren Tönen ungleicher Saiteninstrumente, so wie zwischen den ungleichen Stimmen verschiedener Individuen, wenn diese auch dieselben Musiknoten mit demselben Vocalton ausdrücken; dessen ungeachtet vermag die Theorie noch nicht genügend zu erklären, in was eigentlich dieser Unterschied im Klang besteht. Selbst die Töne, welche die Vocaltöne der menschlichen Stimme bilden, konnten nur schwierig durch Kunst hervorgebracht werden. Bekanntlich versuchte man schon in früheren Zeiten Instrumente zu verfertigen, welche künstlich die menschliche Rede nachahmen sollten, allein die Berichte davon waren entweder offenbar erdichtet, oder sie beruhten auf Betrug. Es ist anzunehmen, daß van Kempelen und Kratzenstein die einzigen seien, die hierin einige Fortschritte gemacht haben. Der erstere versuchte mittelst einer Zungenpfeife, aus der die Luft in eine trompetenförmige Mündung geführt wurde, auf die Weise

*Schall.*  
Vocaltöne  
und Zungenpfeifen.

die Vocaltöne nachzumachen, daß er mehr oder weniger die Oeffnung mit der Hand verschloß, wobei jedoch der Unterschied zwischen dem Vocalton nicht so deutlich wurde, daß er bestimmt, z. B. für *a* oder *o* zu erkennen war, wenn sie nicht dicht hinter einander hervorgebracht wurden. Kratzenstein machte in der Form der Zungenpfeife eine glückliche Veränderung. Statt daß die zitternde Zunge an die Kanten der Pfeife stieß, machte er sie gerade so groß, daß sie die Oeffnung der Pfeife ausfüllte, in welcher sie frei vibrirte, und wodurch die Vocaltöne noch deutlicher wurden. Diese Aufgabe, nämlich die Hervorbringung von Vocaltönen, hat Willis \*) zum Gegenstand einer sehr interessanten Untersuchung gemacht. Er bediente sich hierzu einer Zungenpfeife nach Kratzenstein's Construction, aus welcher die Luft mit einem gewissen constanten Druck in eine Röhre getrieben wurde, die während des Tönens der Pfeife verlängert oder verkürzt werden konnte. Die Vorrichtung war ungefähr so, als wenn man in ein cylindrisches Rohr einen Stempel steckt, welcher in dem einen Ende das Rohr ausfüllt, und welcher, gleich dem Stiefel in einer Spritze, vor- und rückwärts schiebbar ist, indem dieser Stempel selbst ein Rohr ist, in dessen, in dem Cylinder gleitendem Ende sich eine Zungenpfeife befindet. Bläst man in dieses Rohr, während der Cylinder vor- und rückwärts geschoben wird, so kann man auf diese Weise das vor der Zungenpfeife befindliche Rohr verlängern oder verkürzen. Hierbei werden nun, in dem Maasse der Verlängerung des Rohrs, die Vocaltöne in folgender Ordnung hervorgebracht: *i e a o u*; der letz-

---

\*) Poggend. Annal. d. Physik u. Chemie. XXIV. 397.

tere fährt dann bei weiterer Verlängerung fort und geht darauf in *o a e i* über, indem das *i* gleichfalls fortfährt, aber während eines kürzeren Theils der Verlängerung, um dann in *e a o u* überzugehen, worauf dieselben Abwechselungen von Neuem eintreten. Der Vocalton *ä* kommt auf dieser Skale zwischen *e* und *a*, und der Ton *au* (*o*) zwischen *a* und *o* vor. Der Ton *ö* ist aber nicht darauf. Bei diesen Versuchen fand es sich, dafs, wenn der Ton der Zungenpfeife etwas hoch ist, kein *u* entsteht, sondern das *o* sich verlängert und in *a* übergeht. Wird der Ton noch höher, so geht auch das *o* aus und das *a* geht in *e* zurück. Dieser Umstand erklärt, warum Sänger in den hohen Tönen nicht den Vocalton *u* und selten *o* ausdrücken können.

Im Jahresbericht 1831, pag. 1., erwähnte ich Weber's Versuche mit Tartinischen oder Combinationstönen, und die von ihm darüber dargelegte einfache Ansicht. Ueber denselben Gegenstand hatte schon längere Zeit vorher Hällström Versuche angestellt, und die Theorie, wozu diese zu führen schienen, in einer zu Åbo herausgegebenen akademischen Dissertation \*) dargelegt, — eine Art der Publication, die gegenwärtig in keiner Weise mehr der Allgemeinheit entspricht, welche die Fortschritte der Wissenschaft verlangt, und die sich daher gewöhnlich nicht weiter, als auf die Universität erstreckt, wo die Arbeit wie eine Studenten-Uebung geschätzt wird. Aus diesem Grunde hat nun Hällström seine Versuche mit einigen Zusätzen bekannt gemacht \*\*), so dafs sie nun vom gröfseren wis-

Combina-  
tionstöne.

\*) De tonis combinationis. Aboe 1819.

\*\*) Poggend. Annal. XXIV. 430.

senschaftlichen Publicum beurtheilt werden können. Seine Versuche hatte er mit der, beim Brand von Åbo zerstörten, schönen Orgel der Domkirche dieser Stadt angestellt. Die Versuche sind tabellarisch aufgestellt und leiten zu dem Resultat, daß, wenn auch nicht die über diese Töne früher aufgestellte Theorie dadurch gänzlich verworfen wird, sie doch Erscheinungen hervorgebracht haben, die davon nicht erklärt werden, und die Hällström veranlaßten, die Aufmerksamkeit des berühmten Verfassers der *Wellenlehre* darauf zu lenken. In Betreff des Einzelnen der Abweichungen von der Theorie muß ich auf die Abhandlung verweisen.

Klangfiguren,  
neue Art sie  
hervorzubrin-  
gen.

Marx \*) hat eine neue Art, die Klangfiguren hervorzubringen, beschrieben. Eine in Aether aufgeweichte Kautschuckflasche, die vor dem Aufblasen zur Austreibung des Aethers in kochendheißes Wasser getaucht wird, bläst er zu einem Ballon von erforderlicher Dünne auf. Aus diesem Ballon, nachdem er nach einigen Tagen fest geworden ist, schneidet er Scheiben, die über 3 bis 6 Zoll weite Cylinder von Metall, Glas oder Holz gespannt werden, so daß wie mit einem Trommelfell die eine Oeffnung des Cylinders verschlossen ist. Um diese ausgespannten Häute in tönende Schwingung zu versetzen, leitet er von einem Blasebalg, z. B. von der Art, wie sie in den Laboratorien zum Glasblasen gebraucht werden, ein messingenes Rohr, versehen mit einem Hahn, so daß der Durchgang der Luft durch das Rohr willkürlich vermehrt oder vermindert werden kann. Dieses Rohr ist an dem Ende mit einer Erweiterung versehen, ähnlich dem Mund-

---

\*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik, von Schweigger-Seidel. V. 148. VI. 109.

stück einer Trompete; über dieses Mundstück wird der Cylinder so mit seinem offenen Ende gestellt, daß es mit seiner Abschnittsebene gegen die Haut parallel und so nahe gegen sie zu stehen kommt, ohne sie jedoch zu berühren, daß beim Blasen mit dem Balg die Haut in tönende Vibration geräth. Sie gibt dann einen sehr starken Ton, verschieden hoch, je nach dem verschiedenen Abstand von dem Mittelpunkt, gegen welchen das Anblasen statt findet. Dieses Instrument nennt Marx *Aeolin*. Wird die Haut mit Sand bestreut, so bilden sich Figuren in demselben, und für diesen Endzweck ist eigentlich der Hahn vorhanden, indem man damit die Schwingungen mäßigt, und dadurch die Figuren vollkommener macht. In Betreff der Theorie, welche Marx über das Eigenthümliche in der Form dieser Figuren versucht hat, verweise ich auf die Abhandlung.

Ueber den Durchgang des Lichts durch Media und seine Zurückwerfung von ihrer Oberfläche ist von Challis \*), nach den Ansichten der Undulations-Hypothese eine Theorie aufgestellt worden. Diese Theorie, deren mathematische Deduction hier mitzutheilen nicht der Ort ist, gründet sich auf folgende Annahme: Der Aether, das Vehikel des Lichts, ist wie die Luft beschaffen; er durchdringt alle Media und besitzt ausser denselben und in denselben gleiche Dichtigkeit; gleichförmige oder homogene Media bestehen aus kleinen, materiellen sphärischen Atomen von gleicher Grösse und gleichem Gewicht, nach einer gewissen Ordnung so nahe zusammenliegend, daß eine große Anzahl davon in dem Cubus von  $\frac{1}{100000}$  Zoll Raum hat, und doch einen geringen Theil

*Licht.*  
Theorie seines Durchgangs durch Media und Brechung an ihrer Oberfläche, nach der Undulations-Hypothese.

\*) Philosophical Magazin and Annals etc. II. 161.



des Raums einnehmen, im Vergleich mit den, die sie zwischen sich lassen.

Theorie der doppelten Strahlenbrechung u. der elliptischen Polarisation.

Neumann \*) hat eine Theorie der doppelten Strahlenbrechung gegeben, im Ganzen dasselbe haltend, wie die, welche noch nicht lange von Chy versucht wurde. Eben so hat er für die Metallflächen entstehende elliptische Polarisation des Lichts eine Theorie gegeben \*\*). In Betreff seiner Arbeiten muß ich ganz auf die Abhandlung verweisen.

Leichter Versuch, die Interferenz des Lichts zu zeigen.

Baden Powell \*\*\*) hat einige einfache Versuche beschrieben, durch die sich in Lehrkursen die Leichtigkeit die Erscheinungen zeigen lassen, die man die Interferenz des Lichts nennt, die Erscheinung nämlich, wo durch Retardation der Breite einer Lichtwelle eines Strahls das Licht durch Addition zu dem anderen aufgehoben wird. Auf diese Weise entstehenden Fransen von Schichten sieht man leicht, wenn man über eine kleine Linse auf der einen Seite einen feinen Faden spannt und das Auge an die andere hält, indem man die Flamme eines in einiger Entfernung stehenden Lichts sieht, und der Faden die Flamme der Linse nach theilt. Auch sieht man sie, wenn man vor die Flamme eine mit einem feinen Spalt versehene Karte stellt, und das Licht in dieser Spalte durch die Spalte einer anderen, dicht an das Auge gehaltenen Karte in Entfernung von einigen Zollen von der ersteren und parallel mit dem Spalt dieser gestellt, betrachtet. Fresnel's Versuch.

\*) Poggend. Annalen. XXV. 418.

\*\*) A. u. O. XXVI. 89.

\*\*\*) Phil. Mag. and Ann. etc. XI. 1. London and Edinburgh Phil. Mag. and Journ. of Science. I. 433.

diese Erscheinungen mittelst zweier in einem sehr stumpfen Winkel gegen einander geneigten Glas-ebenen darzustellen, von dem Mehrere glaubten, er erfordere einen sehr genauen Apparat, glückt, nach Powell's Beobachtung, sehr leicht mit zwei Stücken von demselben Spiegelglas, an denen wenigstens eine der Seitenkanten glatt geschliffen ist; man legt sie auf einem ebenen Tisch mit den glatten Kanten gegen einander, und bewirkt die Neigung der einen mittelst eines darunter geschobenen feinen Keils oder zusammengelegten Papiers. Man muß hierzu Sonnenlicht anwenden, welches mit einer Linse condensirt wird, so daß es außerhalb des Zimmers auf einen planen Spiegel fällt, von dem das Sonnenbild durch eine Oeffnung im Fensterladen hinein reflectirt wird. Es bleibt noch ein Desideratum, diesen schönen Versuch mit Hülfe des Lichts einer Flamme bewerkstelligen zu können.

Dove \*) hat zu zeigen gesucht, daß die Farbenbrechung, die sich bei nebeliger Luft um leuchtende Körper zeigt, nach denselben Prinzipien erklärbar sei, wie die Farbenbrechung in feinen, sich durchkreuzenden, auf Glas gezogenen Linien (z. B. 1140 Striche auf einen Pariser Zoll), darum weil man durch Vereinigung von Wasserdämpfen und gitterförmig geritztem Glas dasselbe Strahlenbrechungs-Phänomen, wie von mehreren Glasgittern, erhält. In Betreff der mathematischen Details dieser Erklärung verweise ich auf die Abhandlung.

Erklärung  
der gefärbten  
Ringe um  
leuchtende  
Punkte in ne-  
beliger Luft.

Von Brewster \*\*) ist eine neue Art Lichtbre- Neue Art von  
chung in gefärbten Fransen beschrieben worden, die gefärbter,  
durch Reflection zwischen zwei Linsen von achro- fransenarti-  
ger Strahlen-  
brechung.

\*) Poggend. Annal. XXVI. 310.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. I. 19.

matischen Objectivgläsern entsteht, wenn eine convexe und eine concave Fläche, die nicht Theile einer genau gleich großen Kugel bilden, und also eine sehr schmale Luftscheibe zwischen sich lassen, zusammengelegt werden. Das Phänomen zeigt sich, wenn ein heller Punkt, z. B. eine sehr kleine Lichtflamme, von der Oberfläche des convexen Glases reflectirt und das Auge dicht hinter diese Flamme gestellt wird, indem man zwischen letztere und das Auge einen kleinen Schirm stellt; die zusammengelegten Gläser werden so gehalten, daß die Flamme umgekehrt und grün gefärbt erscheint, und die ganze Area des Objectivglases erfüllt. Hinsichtlich der Beschaffenheit der dadurch entstehenden gefärbten Ringe und ihrer Abänderungen muß ich auf die Abhandlung nebst ihren Abbildungen verweisen.

Einfluß der  
Temperatur-  
Veränderung  
auf doppelte  
Strahlenbre-  
chung.

Mitscherlich's merkwürdige Entdeckung, daß eine Temperatur-Veränderung ungleiche Ausdehnung in den Hauptrichtungen oder Krystallaxen von Krystallen, die nicht zum regulären System gehören, verursacht, berechtigte zu der Vermuthung, daß bei diesen Körpern auch die doppelte Strahlenbrechung durch die Temperatur eine merkbare Veränderung erleiden werde. Auch bewies Mitscherlich auf eine eben so einfache als ingeniöse Art die Wirklichkeit dieser Idee durch Interferenz-Phänomene, die vermitteltst polarisirten Lichts entstehen, wenn zwei, zu ungleichen Temperaturen erhitzte Lamellen desselben Krystalls einander so krenzen, daß ihre Krystallaxen einen rechten Winkel mit einander bilden. Da hierdurch nur ermittelt wurde, daß der Unterschied zwischen der Refraction der beiden Strahlen, in die sich das Licht in einem doppelt brechenden Krystall theilt, bei Temperatur-Veränderung ungleich ausfalle, so blieb noch zu ermitteln

übrig, um wie viel die einzelne Refraction dieser beiden Strahlen verändert würde. Eine directe Untersuchung hierüber ist von Rudberg \*) angestellt worden, und zwar mit denselben Prismen von Kalkspath, Bergkrystall und Arragonit, mit denen er seine früheren Versuche über absolute Refraction angestellt hatte. Die hierbei durch einen besonderen Apparat hervorgebrachte unveränderliche Temperatur-Differenz war  $64^{\circ}$ , und es wurde beim Kalkspath das sonderbare Verhalten beobachtet, daß der am stärksten refrangibele Strahl durchaus keine merkbare Veränderung erlitt, während dagegen der weniger refrangibele bedeutend an Refraction zunahm. Beim Bergkrystall dagegen wird die Refraction beider Strahlen vermindert, wie es auch mit den drei Hauptstrahlen des zweiaxigen Arragonits der Fall ist.

Im Zusammenhang mit dem eben angeführten Versuch von Rudberg beobachtete Brewster eine bemerkenswerthe Erscheinung beim Glauberit, die im Ganzen mit den schon früher von Mitscherlich am Gyps gemachten Beobachtungen in Verbindung steht. Die Krystalle dieses Minerals haben bei ungefähr  $+15^{\circ}$  zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für den rothen Strahl, aber nur eine für den violetten. Werden die Krystalle erhitzt, so gehen die beiden Axen des rothen Lichts immer mehr zusammen, und fallen bei einer gewissen Temperatur zu einer zusammen. Dieser Wärmegrad kann noch von der Hand gut ausgehalten werden; bei einem höheren Wärmegrad trennen sie sich wieder, und noch unter  $+100^{\circ}$  hat der Krystall wieder zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für das rothe Licht, die sich aber nun so legen, daß die

Axen mit doppelter Refraction beim Glauberit.

\*) Poggend. Annal. XXVI. 291.

Ebene, in der sie sich befinden, rechte Winkel mit derjenigen, in der sie vorher lagen. Je mehr Temperatur erhöht wird, um so mehr entfernen sich die optischen Axen von einander. Bei Abnahme der Temperatur gehen alle diese Erscheinungen wieder rückwärts. Dasselbe ist mit allen den anderen farbten Strahlen der Fall, allein die Temperatur, bei der ihre doppelten Axen zusammenfallen, ist ungleich, so daß die für das violette Licht am meisten gegen einander neigen, und daher bei gewöhnlicher Lufttemperatur zu einer zusammenfallen. Kühlt man daher den Krystall künstlich bis zu  $1^{\circ}$  ab, so sieht man die Axe des violetten Lichts sich allmählich in zwei zertheilen, und der Krystall hat nun für jede Farbe zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung. Während er alsdann erwärmt wird, gehen wieder die Axen des violetten Lichts zusammen, und dann in ihrer Ordnung nach einander die übrigen Farben, zuletzt die der rothen; allein wenn diese geschehen sind, die übrigen wieder an einander vorbeigehen, und der Krystall hat wieder zwei Axen für alle diesen, und bekommt sie zuletzt auch für den rothen Strahl, wenn die Temperatur darüber hinaus geht. Ein diesem wahrscheinlich analoges Verhältniß haben Herschel und Nörrenberg \*) bei Borax beobachtet. — Hinsichtlich einer sehr interessanten Strahlenbrechungs-Erscheinung im Arragonit, die von Erman d. j. beobachtet worden ist, verweise ich auf dessen Aufsatz verweisen \*\*).

Strahlenbrechung im Borax und Arragonit.

Sonderbarer chinesischer Spiegel.

Brewster \*\*\*) hat einen aus weissem chinesischem

\*) Poggend. Annal. XXVI. 308.

\*\*) A. a. O. 302.

\*\*\*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I. 439.

nischen Metall verfertigten, 5 Zoll breiten chinesischen Spiegel beschrieben. Seine polirte Oberfläche hat eine Convexität, welche das abgespiegelte Object ungefähr in halber GröÙe darstellt. Im Mittelpunkt der unpolirten Rückseite hat er einen Knopf zum Halten. Auf dieser Rückseite befinden sich verschiedene zirkelförmige, in erhabener Arbeit aufgedrückte Verzierungen. Dieser Spiegel hat die sonderbare Eigenschaft, daß, wenn man das davon zurückgeworfene Sonnenbild auf eine Wand fallen läßt, die auf der Rückseite befindlichen Figuren, vermuthlich als Schatten, in dem klaren Spiegelbilde sichtbar werden. Es entstand hier die Aufgabe, zu erklären, wie auf diese Weise die Figuren sichtbar werden können. Swinton, der diesen Spiegel geschickt hatte, glaubt, daß sie davon herrühren, daß die Figuren auf der Rückseite vermittelst Druck gegen eine Form gebildet seien, und daß die polirte Oberfläche des Metalls, auf der sie sonst nicht sichtbar sind, dadurch eine ungleiche Dichtigkeit bekommen habe, wodurch eine ungleich vollständige Reflection des Lichtes entstehe. Brewster jedoch hält diese Erklärung nicht für die richtige, sondern glaubt, daß die Figuren auf der convexen Seite des Spiegels entweder gravirt oder geätzt, und dann bei dem Poliren die Striche oder die Aetzung so polirt worden seien, daß sie nicht anders als durch Zurückwerfung des Sonnenbildes sichtbar würden. Die auf der Rückseite aufgedrückten Figuren hätten dann nur zum Endzweck, zu zeigen, welche Art von Figuren der Spiegel gibt, um auf diese Weise die von einem und demselben Künstler verfertigten Spiegel von verschiedenen Figuren von einander unterscheiden zu können.

**Photometer.**

Potter \*) hat ein auf ein ganz neues Princip sich gründendes Photometer in Vorschlag gebracht. Allein ohne Abbildungen ist es unmöglich, denselben einen Begriff zu geben.

**Wärme.**  
Ungleichheit  
der Wärme-  
strahlen in  
den unglei-  
chen Theilen  
des prismati-  
schen Farben-  
bildes vom  
Sonnenlicht.

Im vorigen Jahresbericht, p. 24., erwähnte ich des verbesserten thermomagnetischen Apparats, von Nobili und Melloni als empfindlichstes Thermoscop angewendet worden ist. Der Gebrauch dieses Apparats hat zu mehreren wichtigen Untersuchungen über die Wärme geführt, die ohne denselben wahrscheinlich nicht ausführbar gewesen sein würden. Bei Untersuchungen über das Vermögen der Wärmestrahlen, durch verschiedene Media zu gehen, ist Melloni zu Resultaten gelangt, die Aufmerksamkeit verdienen. Er untersuchte das ungleiche Vermögen der Wärmestrahlen im prismatischen Farbenbild durch eine dünne Schicht Wasser zu gehen, je nachdem sie von ungleichen Theilen des Farbenbildes kommen \*\*). Bekannt ist, dass in dem vom Sonnenlicht erhaltenen prismatischen Farbenbild die wärmenden Strahlen in der That vertheilt, dass vom Anfang des violetten Endes des Farbenbildes an sich ihre Menge allmählig zu einem Maximum vermehrt, welches, je nach der Materie, woraus das Prisma besteht, entweder in oder nächst an das Roth fällt, worauf die Wärmestrahlen abnehmend aus dem rothen Ende des Farbenbildes herausgehen, wiewohl dieses Stück kürzer als das zunehmende im Farbenbild. Es giebt also auf beiden Seiten des Maximums Stellen von gleicher Wärme oder sogenannte Isothermen. Melloni suchte ein relatives Maass der Quantität

\*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I 174.

\*\*) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 385.

auf ungleiche Stellen des Farbenbildes fallenden Wärmestrahlen zu erhalten, und untersuchte alsdann das Verhalten in dem außerhalb des Farbenbildes befindlichen Stück, wo die Wärmestrahlen abnehmen. Hierbei bediente er sich eines Prisma's von Crown Glas, welches die Eigenschaft hat, das Maximum der Wärmestrahlen in das rothe Farbenbild zu legen, und bestimmte dabei die Entfernungen von diesen, welche Isothermen sind mit einer jeden ihrer Farben im Farbenbilde, und theilte dieses Feld in sechs Zonen, von denen die erste isotherm ist mit Rothgelb, und die siebente mit Violett. Als er aus diesen Zonen nach einander Strahlen durch eine 1 Millimeter dicke Wasserschicht, die zwischen sehr dünnen, ebenen und parallelen Glasscheiben eingeschlossen war, gehen ließ, so ergab es sich, daß die Wärmestrahlen von dem violetten Licht unvermindert hindurchgingen, und dann die Strahlen von den übrigen Farben um so größere Verminderung erlitten, je größer ihre Quantität im Farbenbild war, so daß zuletzt die Strahlen, die in die 6te Zone außerhalb des Roths fielen und mit dem violetten Farbenbild isotherm waren, von der Wasserschicht ganz abgehalten wurden.

Folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate.



Stellen in und außer dem  
Farbenbilde.

Angaben des Thermoscops vor dem Durchgang durch das Wasser.	Deagl. nach dem Durchgang durch das Wasser.	Unterschied.	Verlust in 100 Theilen von der ursprünglichen Temperatur.
2	0	0,00	0,00
4,5	0,5	0,10	0,10
8	1	0,11	0,11
10	2	0,17	0,17
20	5	0,25	0,25
21	■	0,27	0,27
20	12	0,27	0,27
14	15	0,52	0,52
9	16	0,64	0,64
■	9	0,75	0,75
1	8	0,88	0,88
0,5	4,5	0,90	0,90
0	2	1,00	1,00

Diese Zahlen, die eigentlich aus der Größe der Abweichung der Magnetnadel im Thermoscop deducirt sind, die mit der zunehmenden Temperatur nicht direct proportional ist, geben ziemlich richtige relative Zahlen zwischen Violett und Grün und den damit isothermen Zonen; allein von Grün und bis zu seiner isothermen Zone sind die Angaben des Thermoscops niedriger, als der Unterschied in der Quantität der Wärmestrahlen so, daß z. B. nach einer ungefähren Berechnung die Zahlen in dem für Roth, oder im Maximum, zu 58, 25, 33, 0,57, nach der Ordnung in der Tabelle, hätten ausfallen müssen. Aber diese Abweichung bedeutet hier nichts, da das relative Maass schwerlich genau erhalten werden kann, und die Hauptsache ist, die Ungleichheit von Strahlen von ungleichen Stellen, die hier offenbar ist, zu beweisen.

Melloni \*) hat ferner seine Untersuchungen über den Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media fortgesetzt, wobei es sich ergab, daß die Oberfläche der Körper auf Strahlen von Licht und auf Strahlen von Wärme einen ganz gleichen Einfluß ausübt, daß aber die Materie, so wie die Größe des Stücks derselben, durch welches die Strahlen gehen müssen, einen durchaus ungleichen Einfluß haben.

Durchgang  
der Wärme-  
strahlen  
durch un-  
gleiche Media.

Hinsichtlich ungleich dicker Massen derselben Materie stellte Melloni folgende Versuche an: Aus demselben Spiegelglas wurden 4 Stücke ausgeschnitten, und dann so geschliffen, daß die eine 2 Millimeter, eine 4, eine 6 und eine 8 Millimeter dick wurde; die Seiten wurden so parallel wie möglich gemacht, und die Oberfläche erhielt den höchsten Grad von Politur. Als auf diese Scheiben eine constant gleiche Quantität von Wärmestrahlen fiel, die wir mit 1000 bezeichnen, so kamen durch diese Scheiben, in der Ordnung ihrer Dünne, 619, 576, 558 und 549 Wärmestrahlen. Stellt man sich nun die dickste Scheibe, in vier eben so dünne als die erste zertheilt vor, so findet man, wie viel Wärmestrahlen durch Hinzukommen einer jeden neuen Lage verloren gingen. Der Verlust beim Durchgang der Strahlen durch die erste ist 0,381 von ihrer Totalsumme; der Verlust in der zweiten ist 43 auf 619, d. h. 0,07, und auf gleiche Weise findet man, daß er in der dritten 0,031, und in der vierten 0,016 ist. Hieraus ist folglich zu ersehen, daß ein je längeres Stück vom Glase die Wärmestrahlen durchlaufen haben, um so weniger verliert das, was zurückbleibt, durch den Durchgang durch ein neues Stück. Stellt man den

\*) Le Temps, 12. Febr. 1833.

Versuch mit vier gleich dicken Glasscheiben an, indem man sie, eine nach der anderen, über einander legt, so wird der Verlust größer, als in dem vorhergeführten Versuche, weil sich dabei drei Zwischenschichten von Luft und Flächen mit Reflections-Verlust bilden, die einen Theil der Strahlen zerstreuen. Das Verhältniß, welches bei Glasscheiben von den oben genannten dünneren Dimensionen statt fand, ist, relativ dasselbe, wenn die Masse des Glases die gleiche ist, mit dem Unterschied, daß die Verluste viel größer sind. In drei Stücken Glas von 2, 4 und 6 Zoll Dicke waren die Verluste auf 1000 Strahlen 484, 383 und 303, oder 0,516, 0,215 und 0,102 vom Ganzen. Ein ähnliches abnehmendes Verhältniß wurde beim Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Schichten von Kolsaöl erhalten. — Die Abnahme in der Progression des Verlust's haben die Wärmestrahlen nicht gemein mit den Lichtstrahlen, bei welchen der Verlust, den sie durch die vier übereinander gelegten Glasscheiben erleiden, in einem constanten Verhältniß zu der darauf fallenden Zahl von Strahlen steht.

Was dagegen das Vermögen der Materie betrifft, Strahlen von Licht und Strahlen von Wärme durchzulassen, so ist es bei den verschiedenen Materien sehr ungleich; so daß das Vermögen eines Körpers, Wärmestrahlen hindurch zu lassen, in einem Verhältniß zur Vollkommenheit seiner Durchsichtigkeit steht, und daß viele Körper, die keine Durchsichtigkeit haben, für Wärmestrahlen durchdringlicher sind, als andere in dünnen Schichten, und von vollkommener Durchsichtigkeit. Um diese Durchdringbarkeit für die Wärmestrahlen in einem technischen Ausdruck bezeichnen zu können schlägt Melloni für solche Körper das Wort *thermo-*

*therman* vor, so wie man einen vollkommen durchsichtigen Körper *diaphan* nennt. Bei Aufsuchung einer anderen, den diathermanen Körpern gemeinschaftlichen Eigenschaft, glaubte Melloni zu finden, daß bei nicht krystallisirenden Körpern das Vermögen, strahlende Wärme hindurchzulassen, in nahem Zusammenhang mit ihrem Refraktionsvermögen stehe. In Betreff der Körper mit regelmäßiger krystallinischer Textur, so findet man da zwischen diaphanen und diathermanen Körpern große Contraste, weil es unter ihnen vollkommen durchsichtige, die kaum einen Wärmestrahle hindurchlassen, und wieder andere gibt, die sie fast alle durchlassen. — Diese Eigenschaften sind constant, welche Quelle auch die Wärmestrahlen haben mögen, und sie sind noch bemerkenswerther bei niedrigen Temperaturen, wo man durch einen soliden Körper von mehreren Zoll Dicke die Wärmestrahlen von der bloßen Hand augenblicklich entdecken kann.

In folgender Tabelle sind verschiedene Körper aufgestellt in der Ordnung ihrer diathermanen Eigenschaft, ausgedrückt mit der Anzahl von Wärmestrahlen, die von hundert auffallenden hindurchgelassen werden.

Steinsalz, klar . . . . .	92
Flintglas, klar . . . . .	67
Schwefelkohlenstoff, farblos . . .	63
Chlorschwefel, stark rothbraun .	68
Doppelspath, klar . . . . .	62
Bergkrystall, klar . . . . .	62
Rauchtöpas, klar, braun . . . .	57
Brasil. Topas, klar . . . . .	54
Kohlens. Bleioxyd, klar . . . .	52
Crown Glas, klar . . . . .	49

Weißer Achat, durchscheinend . . . . .	35
Schwerspath, halb klar, adrig . . . . .	33
Terpenthinöl, klar, farblos . . . . .	31
Nußöl, gelb . . . . .	31
Baumöl, grünlichgelb . . . . .	30
Kolsaöl, gelb . . . . .	30
Aquamarin, klar, blaulich . . . . .	29
Borax, halbkklar . . . . .	28
Brasil. Turmalin, klar, grün . . . . .	27
Copaiva-Balsam, dunkelbraun . . . . .	26
Adular, halbkklar, adrig . . . . .	24
Aether . . . . .	21
Gyps, klar . . . . .	20
Schwefelsäure . . . . .	17
Salpetersäure . . . . .	15
Alkohol . . . . .	15
Citronensäure, klar . . . . .	15
Alaunkrystall, klar . . . . .	12
Reines Wasser . . . . .	11

Von allen diesen Körpern wurde eine 2 Millimeter dicke Schicht angewendet, und die Quelle der Wärmestrahlen war eine Argand'sche Lampe, die bei allen in einer Entfernung von ungefähr 2 Fuß stand.

Bei Vergleichung der Scheibe von Alaun und der von Rauchtöpas, rücksichtlich ihres Vermögen strahlende Wärme hindurch zu lassen, sieht man sogleich, daß es zu ihrer Eigenschaft, diaphan zu sein, in keinem Verhältniß steht. Melloni ließ eine 48 Millimeter dicke Scheibe von Rauchtöpas schneiden, die so wenig durchsichtig war, daß bei vollem Tageslicht Buchstaben von grobem Druck auf die sie gelegt wurde, kaum unterschieden werden konnten, und ferner eine 1½ Millimeter dicke Scheibe von einem vollkommen diaphanen Alaun-

krystall. Die erstere liefs 54, und die letztere nur 17 Wärmestrahlen von 100 hindurch.

Bei der Frage, ob ein ganz undurchsichtiger Körper diatherman sein könne, bemerkt Melloni, dafs ein solches Beispiel noch nicht vorgekommen sei, dafs er aber bei roher Holzsäure und bei Perubalsam, die beide fast völlig undurchsichtig waren, eine merkbare Transmission von Wärmestrahlen gefunden habe. Diese Körper haben jedoch in sehr dünnen Schichten eine gewisse Durchsichtigkeit, so dafs ohne Zweifel ein gewisser Grad dieser Eigenschaft erforderlich ist, wenn ein Körper diatherman sein soll. Die Eigenschaft weniger durchsichtiger Körper, Wärmestrahlen leichter durchzulassen, ist schon vor Melloni beobachtet worden. Gottlieb Gahn pflegte zuweilen wissenschaftliche Freunde, die ihn in seinem Laboratorium besuchten, damit zu belustigen, dafs er sie, vermittelt eines gröfseren gewöhnlichen Brennglases, den Focus der Strahlen von einem Haufen brennender Kohlen auf die innere Seite der Hand richten liefs, wobei der glänzende Focus für das Gefühl nicht bemerkbar wurde. Als er aber darauf das klare Brennglas mit einem anderen, durch Braunstein fast bis zur Undurchsichtigkeit violett gefärbten vertauschte, brannte der Focus, wiewohl er kaum sichtbar war, so stark auf der Hand, dafs sie weggezogen werden mufste. Ich erinnere mich nicht, wie Gahn auf dieses Experiment geleitet wurde.

Aus der obigen Tabelle findet man übrigens, dafs Glas und Flüssigkeiten (Aether und Copaiva-Balsam ausgenommen) im Verhältnifs ihres Refraktionsvermögens diatherman sind. Bei Krystallen dagegen findet sich kein solches Verhältnifs. Doppel-  
path und Weifsbleierz (kohlensaures Bleioxyd) bre-

chen das Licht sehr ungleich, sind aber ungleich diatherman. Uebrigens ist es gleichgültig, welchem Verhältniß die Ebene, nach welcher aus einem Krystall eine Scheibe ausgeschnitten wird, dessen Krystallaxe steht. Auch verlieren in krystallisirten Körpern die Wärmestrahlen nicht gleich mit der Zunahme der Dicke des durchlaufenen Stückes. Wir haben gesehen, daß in den oben ersten Beispielen vom Rauchtöpas die Scheibe um 24fache vervielfacht werden konnte, ohne daß durch ihre diathermane Eigenschaft mehr als 57 auf 54 herabgebracht wurde. Eine 93 Millimeter dicke Masse von Doppelspath ließ sich noch 53 hindurch, und hatte folglich, bei Vergleich mit dem in der Tabelle Aufgeführten,  $\frac{1}{4}$  durch 46mal größere Dicke verloren. Bei Steinsalz kein Unterschied zwischen Scheiben von 2 und 30 bis 40 Millimeter Dicke zu bemerken \*).

Melloni erstreckte ferner seine Versuche den Einfluß, den, bei gleicher Materie, verschiedene Farben auf ihre diathermane Eigenschaft ausüben konnten, was er durch Anwendung von verschieden gefärbtem Glas untersuchte. Tief Violett und röthliches Roth ließen, unter übrigens gleichen Umständen, 53 von 100 Wärmestrahlen durch, Purpur 51, Hochroth 47, Hellviolett 45, röthliches Orange 44, Hellblau 42, Dunkelgelb 40, Hochgelb 34, Gelb 33, Dunkelblau 33, Apfelgrün 26, Meeresgrün 26.

---

\*) Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Kochsalz und Alaun, deren Krystalle zu dem regulären System gehören, dürfte wohl, bei ferneren Versuchen über diese Materie, Aufmerksamkeit auch auf die Anzahl von einfachen Elementen, welche in die Zusammensetzung des krystallisirten Körpers eingehen, gerichtet zu werden.

grün 23, sehr Dunkelblau 19. Man sieht, daß dies in keinem Verhältniß zu dem oben Angeführten steht, in Betreff der ungleichen Eigenschaft der ungleich gefärbten Stellen im Farbenspiegel, eine Wasserschicht zu passiren, je nach den ungleich gefärbten Stellen, worauf sie sich befanden.

Der zuerst durch Seebeck's Versuche dargelegte Umstand, daß das Maximum von Wärmestrahlen in dem prismatischen Farbenbild, je nach verschiedenen Materien, woraus das Prisma verfertigt ist, ungleich fällt, so daß es z. B. bei Anwendung eines mit Wasser gefüllten Prisma's in die Gränze zwischen Rothgelb und Gelb fällt, erklärt Melloni, in Anleitung von vorher angeführten Versuchen, folgendermaßen: Die Wärmestrahlen der Sonne, die sich auf der vorderen Seite des Prisma's präsentieren, enthalten Strahlen von jeder Brechbarkeit; allein der Wärmestrahle, welcher denselben Refraktions-Index wie der rothe Lichtstrahl hat, erleidet einen verhältnißmäßig größeren Verlust, als der Wärmestrahle, welcher die Brechbarkeit des rothgelben Lichtes besitzt, und dieser verliert mehr als der gelbe, u. s. w. Dieses mit der Abnahme der Brechbarkeit der Strahlen steigende Verhältniß im Verlust strebt das Maximum von dem rothen Ende nach dem violetten zu versetzen, in dem Grade, als die Materie, woraus das Prisma gemacht ist, weniger diatherman ist, und auf diese Weise wird es vom Wasser zurück in den Anfang vom Gelb geworfen. Nimmt man dagegen Prismen von diathermaneren Stoffen, so muß sich das Maximum immer mehr von dem violetten Ende entfernen, und Melloni fand, daß mit einem Prisma von Steinsalz das Maximum der Wärmestrahlen so weit außerhalb des rothen Endes fiel, daß die Entfernung davon bis zu dem Ende des



Rothen eben so groß war, wie die Entfernung zwischen dem Rothen und dem Blauen im Farbenbilde.

Diese nun angeführten Thatsachen in Betreff der verschiedenen Eigenschaften zwischen Wärme und Lichtstrahlen machen allerdings die Theorie für diejenigen Strahlen, welche beide enthalten, verwikelter. Und wie weit stehen wir nicht vergleichungsweise noch zurück mit der Kenntniss von dem Theile der Strahlen, welche die Verwandtschafts-Verhältnisse ändern, und die ebenfalls nach für sie ganz eigenthümlichen Verhältnissen gebrochen zu werden scheinen. Es wäre in der That interessant zu erforschen, ob nicht das Maximum derselben durch Prismen von ungleichen Materien, eben so wie das Maximum für die wärmenden Strahlen verändert werde.

Radiation der  
Wärme von  
und zu Kör-  
pern.

Fox \*) hat einige Versuche beschrieben über die ungleiche Schnelligkeit, womit Wärme, in der Luft oder im Vacuum, in einer gewissen Entfernung von einem Körper wegstrahlt, der von einer oder mehreren Hüllen umgeben ist, zwischen denen die Radiation ausgewechselt werden muß. Aufser diesen Versuchen führt er einen an, der hier besonders genannt zu werden verdient. Er nahm zwei gleich große und gleich geformte zinnerne Kessel, von welchen die äussere Seite des einen stark polirt, die des anderen dagegen mit Lampenrufs überzogen war. In beide goß er gleich viel Wasser, und bedeckte dieses mit einer dünnen Lage von Oel, um jede Verdunstung bei Temperaturen in der Nähe des Kochpunktes zu verhindern. Beide wurden derselben Quelle von strahlender Wärme vor einem gleichförmigen und klaren Feuer ausgesetzt, mit der Sorg-

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XL 345.

falt, daß sie beide gleich von den Strahlen des Feuers influirt wurden. Dabei ergab es sich, daß in dem geschwärzten Kessel das Wasser  $6\frac{1}{2}$  Mal rascher verdunstete, als in dem blanken, welcher die Strahlen reflectirte. Als nachher der blanke in ein größeres Gefäß gestellt wurde, dessen Außenseite mit Lampenruß geschwärzt war, und zwischen dessen innerer Seite und der Außenseite des inneren Gefäßes sich ein Zwischenraum von  $\frac{1}{4}$  Zoll befand, so wurde das Wasser in dem innern Gefäße fast doppelt so schnell erhitzt, als wenn das Gefäß ohne Umgebung war.

Eine weitläufige Reihe von Versuchen über die Ausdehnung verschiedener flüssiger Körper durch die Wärme ist von Muncke angestellt worden. Diese Körper sind: reines Wasser, Seewasser, Alkohol, Aether, Petroleum, liquides kaustisches Ammoniak von 0,9465, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Mandelöl. Muncke hat aus seinen Versuchen Formeln abgeleitet, welche das Gesetz ausdrücken sollen, nach welchem bei veränderter Temperatur, die Ausdehnung oder Zusammenziehung statt findet; hat ferner die Maxima von möglicher Ausdehnung und von höchster Dichtigkeit zu bestimmen gesucht, und hat in tabellarischer Form die zwischen den Beobachtungen interpolirten Resultate für eine größere Anzahl Grade, theils über, theils unter 0°, aufgestellt. Ich kann hier diese weitläufige Arbeit nur erwähnen, sie findet sich ganz im I. T. der an die Petersburger Akademie von auswärtigen Gelehrten eingereichten Abhandlungen \*).

Ausdehnung  
liquider Kör-  
per durch die  
Wärme.

Im vorigen Jahresbericht, p. 23., führte ich meh- Verhalten von

\*) Im Auszug und mit unabgekürzten Tabellen außerdem im Pharm. Centralblatt, 3ten Jahrgang, No. 24 bis 30.

Wasser zur  
Oberfläche  
eines glühen-  
den Körpers.

rere Untersuchungen an, die zuletzt angestellt wurden zur Erforschung des abweichenden Verhaltens bei der Verdunstung von Wasser, wenn es mit Metallflächen von sehr hoher Temperatur in Berührung kommt, im Vergleich mit seiner Verdunstung, wenn die Temperatur dieser Metallflächen nur um wenige Grade den Kochpunkt des Wassers übersteigt, so wie auch die auf Dampfmaschinen anwendbaren Schlüsse, die man hieraus ableiten zu können glaubt. Perkins, von dem ich in den vorhergehenden Jahresberichten viele auf diesen Gegenstand Bezug habende Versuche anführte, hat seine Untersuchungen fortgesetzt \*), und hat gezeigt, daß auf der Oberfläche von geschmolzenem Eisen das Wasser ganz unbedeutend von der Hitze afficirt wird, obgleich eine heftige Explosion entsteht, wenn geschmolzenes Eisen in Wasser gegossen wird. Er ließ ferner Wasser in einem Gefäß von Gusseisen verdunsten, welches zuerst in Weißglühhitze, und dann in abnehmend niedrigeren Temperaturen gehalten wurde, und fand, daß in einer gegebenen Zeit die Verdunstung in dem Grade größer wurde, als die Temperatur erniedrigte, bis sie zuletzt bei der Temperatur, bei welcher sich das Wasser über einer heißen Metallfläche ausbreitet, äußerst rasch wurde. Perkins ist noch immer der Meinung, daß die in einer, über dieser Temperatur entstehenden, abnehmend größer werdenden Repulsion zwischen der Oberfläche des heißen Metalles und des Wassers begründet sei, indem dadurch die Mittheilung

\*) L. and E. Phil. Mag. I. 378.

\*\*) Sehr deutlich und in großem Maasstabe hat man auf den Glashütten Gelegenheit, diese auffallende Erscheinung zu beobachten, wenn die Arbeiter auf das geschmolzene Glas in den Häfen Wasser schütten.

**Wärme vom Metall zum Wasser immer mehr erschwert werde.**

Die Meinungen über die Ursache dieser Erscheinung sind getheilt. Von mehreren Naturforschern wird diese Repulsion bestritten. Zur Lösung dieser Frage hat Buff \*) sehr interessante Forschungen angestellt. Zuerst untersuchte er das Verhalten des Wassers zur Oberfläche des Gefäßes bei 100°. Es ist bekannt, daß das Wasser in Metall bei einer niedrigeren Temperatur kocht, als in Glas oder Porzellan, und daß man es mit Metallspähnen oder mit Kohlenpulver in Glas bei derselben Temperatur zum Kochen bringt, wie in Metallgefäßen. Nach Buff's Erklärung rührt dies daher, daß auf der glatten Oberfläche vom Glas das Wasser von allen Punkten gleich attrahirt wird, und daß folglich kein Punkt vorhanden ist, von dem sich der Dampf vorzugsweise leichter bildet, wie es auf unebenen Flächen der Fall ist, wo es offenbar zufolge der Ungleichartigkeit der Form, z. B. der Zuspitzungen, Punkte von geringerem Attractionsvermögen geben kann. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, überzog er ein Porzellangefäß mit einem Gemenge von Terpenthinöl und Kohlenpulver, und ließ das flüchtige Oel im Sandbade abdunsten, so daß auf diese Weise die innere Fläche der Schale mit Kohlenpulver überkleidet wurde. Als darin Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, ging dieses gleichförmig und ganz so wie in einem Metallgefäß vor sich, aus dem Grunde, weil der Wasserdampf sich leichter von den Kohlentheilchen, als von der glatten Oberfläche des Porzellans losmachte. — Wenn nicht dieser Ansicht entgegen, ihr

---

\*) Annalen der Pharmacie. II. 220.

wenigstens an die Seite, kann eine andere gestellt werden. Bei und nahe unter seinem Kochpunkt ist das Wasser als ein Liquidum zu betrachten, welches mit Gas gesättigt ist, und dieses ist hier sein eignes Gas. — Wir können denselben Versuch mit Wasser, welches mit einem anderen Gase, z. B. Kohlensäuregas, gesättigt oder fast gesättigt ist, bei niedrigeren Temperaturen nachmachen. Wird Wasser, welches mehr als sein halbes Volumen Kohlensäuregas enthält, in ein Glas gegossen, so verliert es an der Oberfläche Kohlensäuregas durch Austausch mit Luft; aber ohne Aufbrausen. Bringen wir nun Sand, Kohlenpulver, Sägespähne, nachdem sie zuvor durch Wasser von Luft wohl befreit worden und noch mit Wasser gemengt sind, auch die Temperatur des Kohlensäurewassers haben, in dieses hinein, so entweicht das Kohlensäuregas sogleich mit heftigem Aufkochen, wie aus dem Gebrauch, gegohrne Getränke durch Zuckerpulver aufbrausen zu machen, Jedermann bekannt ist, und jenes von den zu Boden gefallen Sandkörnern ausgehende Kochen fährt noch mehrere Stunden lang abnehmend fort. Der Unterschied zwischen dieser Erscheinung und dem Kochen von Wasser bei  $+100^{\circ}$  besteht darin, daß hier keine andere Ursache zum Entweichen des Gases vorhanden ist, als die Gegenwart des fremden unebenen Körpers. Das Gas hat keine Tension zum Entweichen, besonders wenn man über der Oberfläche der Flüssigkeit Kohlensäuregas stehen läßt, und dennoch wird es mit einer positiven Kraft vom Wasser ausgetrieben, welches ohne diesen Contact Verwandtschaft genug besitzt, es zurückzuhalten, und welches, getrennt von den Sandkörnern, dasselbe wieder absorbirt. Hierin liegt also deutlich etwas Anderes, als in Buff's Erklärung

angedeutet wird; es liegt etwas darin von derselben Natur, wie das Vermögen des Braunsteins, Silberpulvers etc., das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zu scheiden, was von polirten und blanken Stücken schwach oder wenig bewirkt wird. — Nach dieser Ansicht kann das Kochen einer Flüssigkeit darin bestehen, daß sie bei ihrem Kochpunkt mit ihrem eignen Gase gesättigt wird, welches starre Körper daraus zu entweichen bestimmen, wobei ihre eckige Form ihre Wirkung erhöht, gleich wie sie in umgekehrter Ordnung ihr Vermögen erhöht, bei einer bestimmten Temperatur die Vereinigung von z. B. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auf ihrer Oberfläche zu veranlassen. Nur hierdurch kann man den Umstand erklären, daß ein Stückchen Papier, welches sich in einer ihrem Kochpunkt sehr nahe gehaltenen Flüssigkeit befindet, auf und nieder geführt wird, während die Flüssigkeit von einer Spitze des Papiers aus kocht. Mit diesen Bemerkungen will ich keinesweges Buff's einfache und sehr natürliche Erklärung widerlegen, sondern will nur darauf aufmerksam machen, daß die Erscheinung vielleicht weniger einfach ist, als er glaubt.

Doch wir kehren zu Buff's Versuchen zurück. Er überzog die mit Kohle übermalte Schaale mit Kienruß, welcher die Eigenschaft hat, Wasser von sich abzustossen; hinein gegossenes Wasser stand nun mit convexer Oberfläche darin und konnte nicht mehr zum Kochen gebracht werden, da die Attraction zwischen ihm und der Schaale aufhörte. Auf diese Weise machte er also bei  $100^{\circ}$  ganz dasselbe, was mit Wasser in einem glühenden Metallgefäße geschieht. Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, daß er einen Theelöffel nahm, Wasser hinein goß und es über einer Lichtflamme erhitze.

So lange noch Wasser übrig war, konnte er den Löffel mit der Hand halten, nachdem er aber die innere Fläche mit Lampenruß berußt hatte und eingegossenes Wasser darin mit convexer Oberfläche stand, brannte der Löffel die Hand und das Wasser verdunstete nicht. „Die Ursache dieser Erscheinung,“ sagt er, „ist einfach; mit Aufhörung der Adhäsion zwischen der innern Seite des Gefäßes und der Flüssigkeit hat auch ihre Berührung aufgehört, daher verbreitet sich die Wärme leichter in das Feuer, als sie sich dem Wasser mittheilt. Die Ähnlichkeit dieser Erscheinung mit dem Leidenfrost'schen Versuch ist offenbar.“ Buff goß kochendes Wasser in eine glühende Silberschaale; das Wasser erhielt sich darin wenigstens um 1 Grad unter  $+100^{\circ}$ , wiewohl es in heftiger Bewegung war und von dem glühenden Boden bisweilen ganz weggeschleudert wurde. — Diese niedrigere Temperatur kann, nach Buff's Meinung, im Wasser nicht am Grunde entstehen, weil es nicht von strahlender Wärme afficirt wird; denn nachdem er das Wasser mit Indigo dunkelblau gemacht hatte, fand das Phänomen doch unverändert statt. Buff bemerkt im Uebrigen, daß der Versuch, Wasser in einem glühenden Gefäß zu halten, um so besser glücke, je wärmeleitender das Gefäß sei, besser in Silber als in Platin; in Thontiegeln glücke er gar nicht. — Die von Perkins gegebene Erklärung betreffend, daß die Erscheinung von einer Repulsion zwischen Körpern von einer gewissen höheren Temperatur abhängt, wofür er einen so sprechenden Beweis aus den im Jahresb. 1829., p. 60., erwähnten Untersuchungen entnahm, daß nämlich das Wasser bei einer höheren Temperatur nicht durch einen Zoll weite Oeffnung ausströmen könne, so bestre-

tet. Buff diese Ursache, und zeigt durch einen sehr  
 sinnreich ausgedachten Versuch, daß das genannte  
 Factum nicht in allen Fällen statt finde. Er nahm  
 einen Flintenlauf mit noch einsitzender Schwanz-  
 schraube, befestigte in seine Mündung mittelst eines  
 Korks eine gebogene Glasröhre und stellte den Lauf  
 gepeigt, das Schwanzschraubenende am höchsten, und  
 die Mündung der gebogenen Glasröhre aufwärts.  
 Durch letztere wurde Wasser in den Flintenlauf ge-  
 gossen, so daß es sowohl in demselben als in der  
 Glasröhre eine kleine Strecke hoch stand. Das Zünd-  
 loch war offen. Nun wurde die Schwanzschraube  
 und ein Stück des Laufes zum Glühen erbitzt und  
 das Wasser zum Kochen gebracht. War Perkins  
 Angabe buchstäblich richtig, so durfte kein Wasser-  
 dampf durch das Zündloch geben, sondern das Was-  
 ser mußte durch die Glasröhre ausgetrieben werden.  
 Allein dieß war nicht der Fall, und der Dampf ging  
 ganz ordentlich durch das Zündloch, so lange nicht  
 das Kochen zu heftig wurde. Als nun der Flinten-  
 lauf so gewendet wurde, daß das kochend heiße  
 Wasser in das glühende Ende fiel, so wurden die  
 Wasserdämpfe mit großer Heftigkeit durch die Glas-  
 röhre ausgetrieben, durch das Zündloch aber sehr  
 wenig und mit geringer Tension, so daß für diesen  
 Fall Perkins Beobachtung sich bestätigte. Buff  
 hält dies alles für einen Beweis, daß keine Repul-  
 sion statt finde, sondern daß Alles nur von aufhö-  
 render Attraction abhängig sei, wodurch die unmit-  
 telbare Mittheilung der Wärme vom Metall zum  
 Wasser erschwert wird. Schon Muncke erklärte  
 die Erscheinung mit einem geschmolzenen Talg- oder  
 Glastropfen, der von einer erhitzten Stelle eines Me-  
 talldraths zu den kälteren Theilen aufwärts steigt,  
 aus einer Aufhörung der Attraction auf dem war-



men Theile, weshalb der geschmolzene Tropfen der noch vorhandenen Attraction des angränzenden Theiles gehorche, und also eine Repulsion nicht angenommen zu werden braucht. Inzwischen bei näherer Betrachtung des Phänomens ist auch dieser Theil nicht so einfach, wie es anfangs scheint. Eine Zoll hohe Wasserschicht, welche in einem Silbertiegel liegt, ohne zu kochen und ohne völlig  $100^{\circ}$  heiss zu werden, mag ihre Attraction zur Oberfläche des heissen Metalls verloren haben; wäre es aber ein bloßer Mangel an Attraction, ohne Mitwirkung einer positiven Kraft, welche beide von einander entfernt hielte, so würde die geringste andere Kraft, welche in derselben Richtung wie die Attraction wirkt, die Berührung wiederherstellen, die Schwere der Wasserschicht würde dann nicht überwunden werden, sondern würde das Metall und die Flüssigkeit mit einander in Berührung bringen. Der von Buff angeführte Versuch, wo beim Umwenden des Flintenlaufs das Wasser an das glühende Zündloch herabfiel und die Heftigkeit der durch die obere Oeffnung ausströmenden Wasserdämpfe einen Druck im Rohre anzeigte, ist, nach meiner Ansicht, ein sprechender Beweis dafür, daß hier noch etwas positives, als die bloß passiv aufhörende Attraction mitwirkend sei. Buff erklärt ganz plausibel, warum in dem Zündloch die Tension des Dampfes so viel geringer war, als in der oberen Oeffnung; was aber erklärt werden sollte, war, wie es gekommen ist, daß das flüssige Wasser nicht in tropfbar-flüssiger Form durch das Zündloch ausfloß, wozu ohne allen Druck schon seine bloße Schwere hinreichte, wenn nicht eine andere Kraft entgegengewirkt hätte. Hierbei möge bemerkt werden, daß es der Neigung zur Adhäsion nicht bedarf, damit das flüssige Was-

ser durch das offene Zündloch in flüssiger Form ausfließe, denn Quecksilber fließt mit großer Leichtigkeit durch feine Oeffnungen in Körpern aus, auf denen es mit eben so convexer Oberfläche steht, wie Wasser auf glühendem Metall. Nimmt man dann an, daß eine solche Kraft eine mit höheren Temperaturen steigende Repulsion zwischen Körpern sei, die keine Vereinigungs-Neigung haben, so harmonirt diese Annahme vollkommen mit dem, was, wie uns die Erfahrung gelehrt hat, der Fall ist zwischen den gegenseitigen Theilen eines jeden Körpers, so daß also zuletzt dieß dennoch die einfachste Erklärung bleiben möchte. Daß Wasser, in ein glühendes Gefäß gebracht, nicht völlig  $+100^{\circ}$  annehmen sollte, selbst wenn es kochend eingegossen wird, möchte theoretisch unrichtig sein, wenn auch factisch richtig für ein offenes glühendes Gefäß, worin Luftströme die Temperatur senken können; wenn aber, in einem glühenden Gefäße eingeschlossenes Wasser  $100^{\circ}$  erlangt, und dann nur von der Oberfläche Gas abgibt, zufolge des mangelnden Einflusses von damit in Berührung befindlichen festen Körpern, nach den zuvor angeführten Ansichten über ihre Einwirkung, so scheint mir das Phänomen unter eine begreiflichere Form gebracht zu sein.

Von Gay-Lussac \*) ist eine Darstellung gegeben worden über die Veränderung im Kochpunkt, die entstehen kann, wenn zwei ungleich flüchtige Flüssigkeiten, welche sich nicht chemisch vereinigen, in einem Destillationsgefäße mit einander erhitzt werden. Es ist bekannt, daß die weniger flüchtige in dem Gase der flüchtigeren abdunstet, und daß man zufolge dieses Umstandes, mit Wasser weit weniger,

Siedepunkt eines Gemenges von zwei, nicht chemisch mit einander verbindbaren Flüssigkeiten.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 396.

flüchtige Liquida, wie z. B. Quecksilber, Oele u. s. w., überdestilliren kann. Bei einer Menge von zwei Flüssigkeiten, die keinen chemischen Einfluss auf einander haben, entsteht das Kochen an ihrer Berührungsfläche; der Kochpunkt kann variiren, er muß aber zwischen zwei Punkten liegen, welche sind der Kochpunkt der flüchtigeren Flüssigkeit und die Temperatur, bei welcher die Summe der Tension der beiden Flüssigkeiten, jede für sich genommen, das Gleichgewicht mit dem Druck der Luft hält, und diese Temperatur fällt folglich so mehr unter die erstere, je näher an einander die Kochpunkte der Flüssigkeiten liegen. Zur Kenntniß dieses Punktes gelangt man, wenn man sich den Grund vorausgehender Beobachtungen eintragen in ein Diagramm von einer krummen Linie macht, welche die Temperaturen zu Abscissen, und die Summe der Flüssigkeits-Tensionen, die einer jeden Temperatur entsprechen, zu Ordinaten hat.

Tension der  
Quecksilber-  
dämpfe.

Avogadro \*) hat die Tension des Quecksilberdampfes zwischen  $+100^{\circ}$  und seinem Siedepunkt  $+360^{\circ}$  bestimmen gesucht, und zwar auf folgende Weise: der kürzere Schenkel eines Hebers wurde mit einer Kugel geschlossen, diese Kugel enthielt ungefähr ein halbes Volumen Luft, oder etwas darüber, und war geschlossen durch Quecksilber und zu demselben Gleichgewichtszustand gebracht, wie die umgebende Luft. Wenn das Volumen dieser Luft bekannt war, und die Kugel einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wurde, so dehnte sich die Luft nach dem bekannten Verhältniß aus und bekommt noch eine Ausdehnung darüber durch das sich bildende Quecksilbergas. Diese Ausdehnung suchte Avogadro zu bestimmen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 369.

stimmen und in entsprechende Barometerhöhen, die das Gas tragen konnte, zu verwandeln. Da jedoch dieser Theil für viele der Temperaturen einen geringen Bruch der Ausdehnung ausmachte, und da für den Druck der im offenen Schenkel wachsenden Höhe der Quecksilbersäule, sowohl für die Luft als das Quecksilbergas, Correctionen gemacht werden mußten, da ferner durch den Druck stets ein Theil vom unbeständigen Gase in liquide Form condensirt wird, welcher Theil folglich nicht mehr zur Vergrößerung des Volumens des Gasgemenges beiträgt, so mußte es sonderbar zugehen, wenn nicht die aus Avogadro's Untersuchung abgeleiteten Resultate mit sehr großen Fehlern behaftet wären. Er hat eine Tabelle für jeden 10ten Grad zwischen 100° und 360° mitgetheilt. Nach dieser Tabelle ist die Tension des Quecksilbers in Millimeter-Barometerhöhe

bei +100°	—	0,03
150	—	1,43
200	—	19,30
250	—	103,78
300	—	302,33
360	—	655,77.

Ein Luftthermometer von sehr leichter Anwendung, welches sich jedoch hier nicht, ohne Figur anschaulich machen läßt, ist von Gay-Lussac \*) beschrieben worden. An demselben Orte befindet sich von ihm die Beschreibung einer verbesserten Abänderung seines Instruments zum Messen der Ausdehnung, welche die Luft durch Abdunstung flüchtiger Körper in ihr erleidet, wofür ich ebenfalls auf die Beschreibung verweisen muß.

Die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführten *Elektricität*.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI, 435.

Fortgesetzte  
Versuche  
von Ohm.

Versuche von Ohm über den Zustand in der geschlossenen hydroelektrischen Kette, sind fortgesetzt worden \*); er nahm dabei zum Gegenstande die Veränderlichkeit der hydroelektrischen Kette, und Versuche zur Bestimmung dieser Veränderungen; ferner das Steigen und Fallen der elektrischen Kraft (Wogen der Kraft) in dieser Kette, worin Ohm nicht mit den im vorigen Jahresb., p. 33., angeführten Ansichten von Fechner übereinstimmt; den Widerstand gegen den Uebergang des elektrischen Stromes in Metallen, und den Ladungszustand, in den diese kommen; und endlich den Einfluß der vergrößerten Oberfläche des positiven oder negativen Metalles in Berührung mit der Flüssigkeit. In Betreff der Resultate verweise ich auf die Abhandlung.

Hydroelektri-  
sche Ver-  
suche von  
Marianini.

Marianini \*\*) hat wieder einige Versuche beschrieben, die er für widerstreitend mit De la Rive's Ansicht von den hydroelektrischen Erscheinungen hält. Das Hauptmoment in diesen Versuchen ist folgendes: Man nimmt zwei Gefäße, welche eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung von Kochsalz in Wasser enthalten, setzt Zink in die eine, und Kupfer in die andere, und verbindet dann beide mit dem Metalldrath eines Multiplicators. Verbindet man dann die Flüssigkeit in beiden Gefäßen mittelst eines Metallbogens, welcher an dem einen Ende einen Drath von Platin, und an dem anderen

---

\*) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 21. 138. 257. V, 129. Der zuletzt citirte Theil ist eine besondere Abhandlung, um zu beweisen, daß die in Körpern in gebundenem Zustand befindlichen EE, eben sowohl wie die freien, gegenseitig auf einander anziehend und abstoßend wirken (?).

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 130.

ein Blech oder Blatt von demselben Metall hat, so entsteht eine fast doppelt so groſse Abweichung der Magnetnadel des Multiplicators, wenn das Blatt gegen das Zink, und der Drath gegen das Kupfer eingetaucht, als wenn der Bogen in entgegengesetzter Richtung gewendet wird, so daſs der Drath gegen das Zink, und das Blatt gegen das Kupfer zu stehen kommt. Man kann die Metalle im Glase umwechseln, und das Verhältniſs bleibt stets dasselbe, daſs nämlich die Abweichung am gröſsten wird, wenn sich die gröſsere Platinfläche mit dem elektropositiven Metall in derselben Flüssigkeit befindet. Dieser Versuch, der im Ganzen nur in zwei umgewandelten Paaren besteht, ist leicht daraus begreiflich, daſs, je gröſsere Oberfläche das Platin in dem Zink-Platinapparat hat, um so vollständiger es den entgegengesetzten Strom des Kupferplatinapparats überwindet. — Allein in einigen Fällen fand Marianini entgegengesetzte Verhältnisse, die er aus dem Vermögen des Platins erklärt, die schon im Jahresb. 1830., p. 31., erwähnte Art elektrischen Zustandes anzunehmen und eine Zeit lang zu behalten.

Im Laufe von 1830 gab Fischer in Breslau eine Broschüre heraus, betitelt: *das Verhältniſs der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität, in Versuchen dargestellt*, worin er zu zeigen sich bemüht, daſs der Zusammenhang zwischen chemischer Verwandtschaft und Elektricität, welcher die Basis für die elektrochemische Theorie ausmacht, ein Irrthum sei, ein Satz, welcher zu jener Zeit, vielleicht mehr als jetzt, durch A. de la Rive's wohl ausgeführte hydroelektrische Untersuchungen unterstützt wurde, in welchen letzteren dieser ausgezeichnete junge Naturforscher zu erweisen suchte, daſs die Elektricität von den chemischen Erscheinungen

Verhältniſs  
der Elektri-  
cität zur che-  
mischen Affi-  
nität.

erregt werde, nicht aber ihre Ursache sei. Auf rein chemischem Wege suchte Fischer zu beweisen, daß die Elektrizität keinen Theil habe an dem Auftreten derjenigen Erscheinungen, welche von der Wahlverwandtschaft entspringen; so wie auch derjenigen, welche unmöglich ohne Hülfe der Elektrizität erklärbar sind, wie z. B. die vielen Erscheinungen von Fällungen der Metalle auf einander. In dem im darauf folgenden Jahre erschienenen Jahresb. erwähnte ich nichts von dieser Arbeit, ungeachtet mir der Verfasser die Freundschaft erzeigt hatte, mir seine Broschüre mitzutheilen; denn ich glaubte, daß diese Arbeit auf die fortschreitende Entwicklung der Wissenschaft ohne Einfluß sei. Ich führe sie jetzt darum an, weil sie Pfaff einer Prüfung unterworfen hat \*), und seine Untersuchungen ihn zu entgegengesetzten Resultaten geführt haben. Für das Nähere verweise ich auf beide Arbeiten.

*Elektro-  
magnetische  
u. magneto-  
elektrische  
Phänomene.  
Versuche von  
Faraday.*

Faraday's Abhandlung über die höchst merkwürdige Entdeckung, mit dem gewöhnlichen Magnet elektrische Erscheinungen hervorzubringen, deren allgemeine Resultate ich im vorigen Jahresb., p. 38, anführte, ist nun durch die Philosoph. Transactions für 1832 vollständig mitgetheilt worden \*\*). Zu dem im vorigen Berichte Angeführten werde ich hier noch folgendes Corellarium aus seinen Versuchen anführen: „Wenn ein Metall oder ein anderer leitender Körper in der Nähe eines Magnetpols oder zwischen den beiden Polen eines Magnets in Bewegung gesetzt wird, so entsteht darin ein elektrischer Strom, dessen Richtung rechtwinklig ist gegen die der Be-

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. I. 129.

\*\*) Uebersetzt in Poggendorff's Annalen, XXV. 91., und in den Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wegung, und der deshalb bei dem bekannten Phänomen von Rotations-Magnetismus bei einer, unter dem Einfluß eines Magnets rotirenden Metallscheibe, sich der Richtung des Radius der Scheibe nähert.“ Durch diese Ansicht erklärt Faraday die im Rotations-Magnetismus beobachteten Erscheinungen, und dieser ist dadurch nun ganz unter die Klasse von Erscheinungen gebracht, die man magneto-elektrische zu nennen angefangen hat, um zu unterscheiden, wo der Magnet Elektrizität erregt, von dem umgekehrten Verhältniß oder den elektromagnetischen. Ich muß hier auch einen Ausdruck in meinem letzten Jahresb., p 40., berichtigen, wo nach den damals bekannt gewordenen Nachrichten angeführt ist, daß Faraday mittelst des Rotationsmagnetismus so bedeutende fortwährende elektrische Phänomene habe hervorbringen können, daß man sie für eine Elektrisirmaschine halten könne. Es ist jedoch hier nur die Continuität der Erscheinung, welche sie Faraday mit einer Elektrisirmaschine zu vergleichen veranlaßte; und er selbst führt an, daß er damit keine andere Erscheinung eines anhaltenden elektrischen Stromes, als den permanenten Einfluß auf die Magnetnadel des Multiplikators habe hervorbringen können.

Aber später ist es sowohl ihm als andern gelungen, noch andere Erscheinungen hervorzubringen. Der Apparat, welcher am besten geeignet scheint, anhaltendere und bedeutendere Phänomene von elektrischen Strömen durch den Einfluß des Magnets zu erhalten, ist von Pixii, einem Instrumentenmacher in Paris, erfunden worden \*). Er besteht erstlich aus einem Hufeisen-Magnet, welcher ungefähr

Versuche von  
Pixii.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 322. Ll. 76.



34 Pfund trägt. Der Stahl, woraus er gemacht ist, ist im Durchschnitt rectangulär, 35 Millimeter breit und 10 Millimeter dick; der daraus verfertigte Hufeisen-Magnet hat 21 Centimeter Höhe und 2 Centimeter Abstand zwischen den Endstücken \*). Diesen entspricht ein hufeisenförmig gebogenes cylindrisches Stück Eisen von 15 Millimeter im Durchmesser, dessen ebene Enden genau an die Pole des Magnets passen, und dessen Schenkel ungefähr 8 Centimeter hoch sind. Dieses Hufeisen ist mit einem 50 Meter langen und  $18\frac{1}{2}$  Loth schweren, mit Seide übersponnenem Messingdrath umwunden. Werden die Enden dieses Draths amalgamirt und so gebogen, daß sie mit einer schwachen Federung auf einander halten, und darauf das Hufeisen aus weichem Eisen an den Magnet gehängt, so entsteht, wenn man ersteres plötzlich wieder abreißt, und die Drathenden sich durch die Bewegung von einander entfernen, ein selbst bei Tage sichtbarer Funken. Allein dies ist nicht das Charakteristische von Pixii's Instrument. Den Magnet befestigt er in einen Apparat, durch welchen er, wie durch die Spindel einer Drehbank, in einer liegenden oder aufrechten Stellung in rotirende Bewegung gesetzt werden kann. In dieselbe Stellung, aber ganz unbeweglich, wird auch das unmagnetische Hufeisen gebracht, und dessen Enden dabei den Polen des Magnets so weit genähert, als es ohne Hinderung der Rotation des Magnets möglich ist. Die Enden des um das Hufeisen von weichem Eisen gewundenen Drathes werden zugespitzt und amalgamirt, und das eine der-

---

\*)  $14\frac{1}{2}$  Centimeter ist gleich 5 Decimalzoll oder 6 gewöhnlichen Zollen. — Ein Centimeter enthält 10 Millimeter, wovon also 5 nahe  $\frac{1}{2}$  eines gewöhnlichen Zolls ausmachen.

selben in ein kleines Gefäß voll Quecksilber getaucht, dessen Oberfläche vollkommen blank sein muß, während das andere, ohne zu berühren, dicht an die Oberfläche des Quecksilbers befestigt wird. Setzt man nun den Magnet in rotirende Bewegung, so entsteht zwischen dem Quecksilber und dem Kupferdrathende ein Strom von elektrischen Funken, und zwar um so stärker, je rascher der Magnet rotirt. Während hierbei der Magnet beständig in derselben Richtung rotirt, und folglich der Nordpol ein Mal von dem rechten Schenkel des unwundenen Eisens zu seinem linken, und ein Mal von seinem linken zu dem rechten geht, und eben so der Südpol, so wird der elektrische Strom, bei einer jedesmaligen Umdrehung des Magnets, in der einen Hälfte der Zeit entgegengesetzt dem in der anderen Hälfte, und dennoch heben sich diese entgegengesetzten Ströme einander nicht auf, sondern jeder Strom gibt seinen Funken mit einer solchen Schnelligkeit, daß sie für das Auge den Eindruck eines einzigen Stromes machen. — Richtet man aber den Apparat so ein, daß für eine jede halbe Umdrehung des Magnets die Leitung zu den Enddräthen herumgeworfen werden kann, nach demselben Prinzip wie in Ampère's bekanntem elektromagnetischen Apparat, so wird dadurch ein elektrischer Strom erhalten, welcher in den Dräthen unaufhörlich in derselben Richtung geht, und vermittelt dessen die chemische Wirkung der elektrischen Entladung besser constatirt wird. Hierbei fand es sich jedoch, daß man zur Auswechselung nicht Quecksilber in Glasgefäßen nehmen konnte, weil es durch die Schnelligkeit der Bewegung zuletzt herausgeworfen wird; sondern man erreichte den Zweck durch Anwendung von amalgamirten Scheiben von Kupfer oder Silber, auf denen sich

das Quecksilber fest erhielt. Durch diesen Apparat werden nicht allein Funken, sondern auch, wie von der elektrischen Säule, Stöße in den Armen erhalten, wenn man die Hände in saures Wasser taucht, mit welchem die Leitungsdräthe in Verbindung gesetzt werden; man erhält ferner starke Wirkungen auf das Goldblatt-Elektrometer, und Flüssigkeiten werden damit eben so leicht wie mit der elektrischen Säule zersetzt, indem sich der eine Bestandtheil an dem positiven, der andere an dem negativen Pol ansammelt. Läßt man die Ampère'sche Auswechselung weg, so geht die chemische Zersetzung in Flüssigkeiten dennoch vor sich, aber auf die Art, daß die eine halbe Umdrehung jedesmal das entgegengesetzte Product von der anderen halben erzeugt, so daß man bei der Zersetzung von Wasser an jedem Drathende ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas erhält. — Ampère hat über Versuche mit einem noch größeren Apparat berichtet, dessen Magnet 220 Pfund trug, und dessen 1000 Meter langer, umspinnener Drath 4000 Windungen um das weiche Eisen machte; hierbei waren die oben genannten Wirkungen noch stärker und schöner. Es scheint noch nicht versucht zu sein, nach der Methode von Ten Eyk (Jahresb. 1833., p. 45.), den langen Drath in viele kürzere Spirale, die mit den gleichnamigen Polen communiciren, zu vertheilen, wodurch unstreitig die chemische Wirkung verstärkt werden muß. Es möchte keine übertriebene Vermuthung sein, daß man künftig mit einem oder mehreren rotirenden Magneten werde Kali in seine Bestandtheile zerlegen, und Platin und Iridium schmelzen können; die Ausführung dieses Versuchs im Großen wäre so leicht, sowohl durch Magnete von großer Dimension und Kraft, als durch eine

combinirte Anzahl davon, die mittelst Wasserkraft zu einer beständigen und ungeheuren Quelle von elektrischer Kraft werden können. — Ich brauche kaum hinzuzufügen, wie dieses Verhalten, daß die Bewegung eines Magnets die Ursache der Aufhebung von chemischer Verwandtschaft wird, der unumstößlichste Beweis für den innigen Zusammenhang der chemischen Verwandtschaft mit der Electricität und für ihre Bedingung ist.

Nobili und Antinori haben ihre Versuche über die magneto-elektrischen Phänomene fortgesetzt \*). Durch ihre Forschungen sind mehrere interessante Facta dargelegt worden, zu denen allen indessen der Schlüssel in dem oben angeführten Corollarium von Faraday enthalten ist, und deren Details hier anzuführen ich für überflüssig halte.

Versuche von  
Nobili und  
Antinori.

Sturgeon \*\*) hat ebenfalls verschiedene Untersuchungen über den Lauf von elektrischen Strömen in Scheiben, die unter dem Einfluß von Magneten rotiren, angestellt. Diese Versuche scheinen ohne vorhergehende Kenntniß von Faraday's Arbeit angestellt zu sein, die im Voraus deren Erklärung enthält und a priori deren Resultate bestimmen läßt.

Sturgeon hat ferner einige interessante Versuche über elektromagnetische Verhältnisse mitgetheilt, die vorzüglich zur Absicht hatten, bei Exhibition der elektromagnetischen Rotation statt der Magnete weiches Eisen anzuwenden, welches durch spi-

Elektromag-  
net. Versuche  
von Stur-  
geon.

\*) Pogge u. d. Annalen XXIV. 621. Annales de Ch. et de Ph. L. 280., und in dem April-, Juli- und Octoberheft der Antologia, wovon besondere Abdrücke ausgegeben sind.

\*\*) Philosoph. Magaz. and Annals of Phil. XI. 195. 324., und L. u. E. Phil. Mag. I. 31.

ralförmige Umwindung mit dem elektrischen Leitungsdraht in einen weit stärkeren Magnet verwandelt wird, als man durch einen vorher magnetisirten Stahlmagnet erhalten kann \*). Auch hat er den im vorigen Jahresbericht angeführten Versuch von Barlow, mit einer um eine Kugel gewundenen Spirale die magnetischen Erscheinungen des Erdballs nachzuahmen, abgeändert, und zwar, wie mir scheint, auf eine sehr glückliche Weise. Sturgeon's Kugel war nicht von Holz, sondern von Gussseisen, und war um den mittelsten Theil überzogen mit 4 übereinander gelegten, aber getrennten Spiralwindungen, deren gleichnamige Polenden in ihren runden Kupferstücken vereinigt wurden, welche an einer hölzernen, durch die Kugel gehenden Axe befestigt waren, um welche erstere gedreht werden konnte. Diese Kupfer-Rundelle berührten mit ihrem untersten Rande kleine Quecksilberschälchen, zu denen die Dräthe von einem hydroelektrischen Paar geführt werden konnten, und dadurch gestatteten, daß die Kugel ohne Unterbrechung der Leitung um ihre Axe gedreht werden konnte. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die Erscheinungen der Einwirkung dieser Kugel auf die Magnetnadel ganz so waren, wie sie im Ganzen die Erdkugel angenommen hat; ein Umstand aber, der hierbei besondere Aufmerksamkeit verdienen möchte, war der, daß die Polarität, gleich wie bei der Erde, nicht bloß über eine gewisse Area, deren Centrum in dem Pol ihres Aequators zu sein schien, ausgebreitet war, sondern daß dabei auch verschiedene Punkte von einer entschiedneren Polarität, als die anderen, aber von

---

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 632., und Phil. Mag. and Annals of Phil. XI. 195.

derselben Art, zu bemerken waren, die also Fehlweisungen veranlassten. Diese Pole mußten von einer Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der Eisenmasse herrühren, und sie scheinen zu zeigen, wie durch eine entsprechende Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der äußeren Rinde der Erde es mehrere stärker polarische Punkte in der Area um den Polpunkt des magnetischen Erd-Aequators geben könne, von denen die Fehlweisungen hergeleitet werden, so daß also Hansteen's Idee, die Erscheinungen der Fehlweisung der Magnetnadel durch Annahme von mehr als einem polarischen Punkt zu erklären, gegründet sein kann, wiewohl sie, wie Hansteen selbst es erwiesen hat, nicht auf die Annahme von regelmäßig entsprechenden Axen auszudehnen ist.

Nach Pouillet \*) verliert Eisen, d. h. kohlehaltiges oder Stahl, seine magnetische Polarität bei dunkler Glühhitze, Kobalt behält sie noch in einer Temperatur, welche über völlige Weißglühhitze geht, Nickel dagegen verliert sie schon bei  $+350^{\circ}$  oder der Schmelzhitze des Zinks, und Mangan ist nur bei einer Temperatur unter  $-20^{\circ}$  bis  $21^{\circ}$  magnetisch.

Wirkung der Temperatur auf den Magnetismus verschiedener Metalle.

Für Beobachtungen über den Erdmagnetismus ist es von großer Wichtigkeit, die dazu angewandten Magnete von einer Polarität zu erhalten, die sich nicht allmähig vermindert. Kupffer \*\*) macht in dieser Hinsicht den Vorschlag, dem Magnetstahl künstlich so viel von seiner erlangten Polarität zu nehmen, als dadurch geschehen kann, daß man ihn zuerst rasch einige Male in kochendes Wasser taucht,

Magnetstahl, der nicht an Polarität verliert.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 122.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. I. 129.

und ihn dann bis zu  $-25^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  abkühlt, und auf er die noch übrige Polarität behalte.

Erd-Magnetismus.

Moser \*) hat eine Abhandlung über die Bestimmung der absoluten magnetischen Kraft der Erde mitgetheilt, deren rein mathematische Natur hier keinen Auszug gestattet. Er macht im Uebrigen aufmerksam auf diejenigen Fehler im Resultat, welche mehr, als man zu vermuthen scheint, mit der Berechnung von der Geschwindigkeit der Schwingung verbunden sein können.

Riefs \*\*) hat eine Abhandlung über die Bestimmung der örtlichen Inclination der Magnetnadel mitgetheilt, ebenfalls von so mathematischem Inhalt, daß ich mich mit der bloßen Hinweisung begnügen muß.

Methode, die Schwingungen der Magnetnadel mit Genauigkeit zu beobachten.

Eine verbesserte und genauere Methode, die Schwingungszeiten der Magnetnadel zu beobachten und die Größe ihrer Abweichungen zu messen, anwendbar nicht allein auf die Messung der Intensität des Erdmagnetismus, sondern auch auf die Beobachtung der täglichen Veränderungen der Magnetnadel und auf Intensitäts-Vergleichungen zwischen elektrischen Strömen, ist von Gauss \*\*\*) beschrieben worden. Statt dünner feiner Nadeln wendet er 1 Fuß lange vierseitige Stahlstäbe an, die an einer Anzahl von 20 bis 30 St. Cocons-Fäden von 1 Fuß Länge aufgehängt sind, und wie das zu gleichem Zwecke bestimmte Instrument von Gambey eine Hülse von Messing tragen, in welche die Stahlstäbe gelegt werden. Der Stab ist von einer cylindrischen Dose umgeben, worin er frei schwingen

\*) Poggend. Annalen, XXV. 228.

\*\*) A. a. O. XXIV. 193.

\*\*\*.) Astronomische Nachrichten No. 238.

kann, und welche an der Seite vor dem Polende einen Ausschnitt hat. Auf diesem Ende sitzt ein Spiegel mit einem feinen Strich, der die magnetische Axe der Nadel bezeichnet, und dessen Stelle durch Schrauben justirt werden kann. Ein Fehler in seiner Stellung ist jedenfalls leicht zu bestimmen, wenn man die Nadel so hineinlegt, daß die untere Seite nach oben kommt, und man nun ihre Stellung mit der vorhergehenden vergleicht. — In einer Entfernung von 16 Fufs ist ein Theodolith so aufgestellt, daß die Axe der Magnetnadel eine Verlängerung der Axe des Tubus vom Theodolith bildet, wenn dieser genau in den magnetischen Meridian gestellt wird, und dabei ist über diesem ein Gradbogen angebracht, welcher sich, wenn er erleuchtet ist, in dem auf dem Ende der Nadel befindlichen Spiegel abspiegelt, und dadurch ein Maafs für die Gröfse der Oscillationen der Nadel wird. — Hierdurch hat man den Vortheil, daß auf die Nadel kein störender Einfluß entsteht von Erwärmung durch die Nähe des Beobachters, oder durch Anbringung eines Lichtes zur Beobachtung einer an dem Pol der Nadel angebrachten Theilung. Ferner hat dieses Instrument auch den Vortheil, daß durch Anwendung schwerer Magnetstäbe (Gauß wandte  $2\frac{1}{2}$  Pfund schwere an) die Schwingungen so langsam geschehen, daß selbst für eine einzige Schwingung die Zeit mit Sicherheit gemessen werden kann, und dadurch die Intensitäts-Beobachtungen zu einer Genauigkeit gebracht werden, die sich der astronomischen Genauigkeit nähert.

Auf einer Zurückreise von Paris stellte Rudberg \*) Untersuchungen an zur Bestimmung der Intensität der magnetischen Kraft in Paris, Brüssel,

---

\*) K. Vet. Acad. Handl. för 1832. p. 1.



Göttingen, Berlin und Stockholm. In Betreff der Beobachtungs-Methode verweise ich auf seine Abhandlung. Nach einer Menge in Paris angestellter Beobachtungen fand er, daß daselbst zu Anfang von 1832 die mittlere Inclination  $67^{\circ} 41'$  war, oder gleich mit der, wie sie von Arago 1829 gefunden wurde. Da die Inclination in Paris von Arago im Aug. 1825  $68^{\circ} 0'$  gefunden wurde, und nach v. Humboldt und Mathieu im Sept. 1826  $67^{\circ} 56\frac{1}{2}$  war, so ist daraus klar, daß sie ihr Maximum überschritten hat. Die Inclination in Brüssel wurde, nach Versuchen von Quetelet, welcher an den Intensitäts-Beobachtungen Theil nahm, zu  $68^{\circ} 49'$  genommen, in Göttingen zu  $68^{\circ} 13'$ , in Berlin zu  $68^{\circ} 16'$ ; in Stockholm war sie, nach Rudberg's Beobachtung, im Juli 1832  $71^{\circ} 40'$ . Wilke fand sie 1768 fast  $75^{\circ}$ , und Hansteen im Juni 1828  $71^{\circ} 39\frac{1}{6}$ . — Die Intensität war in Paris zu 1,000 angenommen, in Brüssel 1,0205, in Göttingen 1,0010, in Berlin 0,9982, und in Stockholm 1,0340. Diefes ist von dem von Hansteen 1828 gefundenen Resultat, = 1,02811, um 0,00389 verschieden. Bei fortgesetzten Versuchen über die täglichen Veränderungen der Magnetnadel in Stockholm fand Ruberg für den Monat März 1833 ihre mittlere Abweichung  $14^{\circ} 55'$  westlich, und ihre mittlere Neigung  $71^{\circ} 41\frac{1}{5}$ .

Im J. 1829 hatte Quetelet durch eine ähnliche Untersuchung die Intensität in Berlin 1,00654, und in Göttingen 1,00625 gefunden, die in Brüssel zu 1,000 angenommen. Bei einer Vergleichung mit der Intensität in Paris fand er 1830 diese sich verhalten zur Intensität in Brüssel = 1,0000 : 0,9697.

Kupffer \*) hat eine Reihe von Versuchen über

---

\*) Poggend. Annalen, XXV. 193.

die Inclination der Magnethadel in Petersburg bekannt gemacht. Den 2. Dec. 1831 war sie  $71^{\circ} 9'$ . Sie nimmt jährlich um ungefähr  $4'0$  ab und ist außerdem einer täglichen Variation unterworfen; um 10 Uhr Morgens ist sie am größten, und um 10 Uhr Abends am kleinsten; der Unterschied geht bis zu mehreren Minuten. Allein sie hat auch eine jährliche Variation; sie nimmt vom Ende September bis zum Anfang Mai zu, worauf sie wieder während der folgenden 8 Monate allmählig abnimmt.

Nach G. Fufs \*) ist die Breite von Peking  $39^{\circ} 54' 9''$ . Die Inclination der Magnethadel war daselbst im Dec. 1830  $54^{\circ} 52'$ , und ihre westliche Declination  $1^{\circ} 42' 57''$ .

Bessel \*\*) hat eine Wiederholung der Pendelversuche vorgenommen, aus denen Newton den Schluss zog, daß alle Materie von der Erde gleich angezogen werde. Durch die in neuerer Zeit gemachten Messungen der Länge des Secundenpendels ist diese Art von Versuchen zu einem hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden, und es wäre möglich gewesen, daß sich nun Verschiedenheiten entdecken ließen, welche mit Newton's höchst einfacher Vorrichtung nicht bemerkbar waren; dies war die Veranlassung zu dieser Wiederholung. Bessel hatte in dieser Absicht einen Apparat aufgestellt, mit dem er kurz zuvor die Länge des Secundenpendels für die Breite des Königsberger Observatoriums gemessen, und sie zu 440,8154 Preuss. Linien gefunden hatte. Die Körper, mit denen nun Versuche angestellt wurden, waren Messing, Eisen, Blei, Silber, Gold, Zink, Meteoreisen, Meteorstein,

*Allgemeine  
physikal.  
Verhältnisse.  
Wiederholung von  
Newton's  
Gravitations-  
Versuchen.*

\*) Poggend. Annal. XXV. 220.

\*\*) A. a. O. p. 401.

Marmor, Thon, Quarz und Wasser, und das Resultat war, wie es Newton gefunden hatte, dass alle Materie gleich gravitirt. Die Mittel aus allen diesen einzelnen Messungen der Länge Secundenpendels gab sie um 0,0007 einer Linie geringer an, als oben angeführt ist.

#### Endosmose.

Untersuchungen über die Ursache der mit dem Namen Endosmose belegten Erscheinung, der Theorie Magnus (Jahresb. 1829., p. 69.) gegenüber, sind von Dutrochet \*) mitgetheilt worden. In demselben Jahresb. wurde auch eine Theorie Poisson angeführt, die im Ganzen mit der von Magnus übereinkommt, die aber nur das Eindringen der einen Flüssigkeit durch die Membran in Betrachtung zieht, und das der anderen, als ohne Einfluss auf das Endresultat, unberührt lässt. Dutrochet, der eine Menge anderer Erklärungen versuchte, indem er Gegenbeweise gegen Poisson's Theorie, die einzige die er kennt, zu finden suchte, gelang in dieser Abhandlung zu einer richtigeren physikalischen Ansicht, bemerkt, was in Poisson's Theorie fehlt, und bleibt, ohne eine bestimmte Theorie aufzustellen, bei Ansichten stehen, welche mit der von Magnus aufgestellten Theorie übereinstimmen. Er hat in dieser Abhandlung gezeigt, dass die Erscheinung eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Capillarität habe, und hat durch Versuche bewiesen, dass, wiewohl das Phänomen von der gleichen Reichhaltigkeit der Flüssigkeiten an auflösenden Stoffen abhängt, und sich zu dieser Menge proportional verhält, wenn man ungleich concentrirte Lösungen desselben Körpers nimmt, das Verhältniss doch nicht dasselbe ist mit Lösungen von gleichem

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 411.

spec. Gewicht, aber von ungleichen Körpern, da z. B. von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, in Wasser gelöst, so daß beide Lösungen dasselbe spec. Gewicht haben, ersteres unter gleichen Umständen weit langsamer hindurchgeht, als letzteres. Uebrigens findet man aus Dutrochet's Versuchen über diesen Gegenstand, daß viele andere Umstände auf diese Erscheinung Einfluß haben, wie z. B. die Temperatur, die hier allerdings theils durch Oeffnung der Poren der Membran, und theils dadurch wirkt, daß die Fluidität der Flüssigkeit dadurch vermehrt wird; diesen letzteren Wirkungen der Temperatur schenkte Dutrochet keine Aufmerksamkeit, und findet es daher sehr sonderbar, daß eine Erhöhung der Temperatur, welche das Aufsteigen in Haarröhrchen vermindert, das Phänomen der Endosmose beschleunigt. Uebrigens möchten wohl auch in diesem Falle, bei einer und derselben Temperatur, die ungleiche Fluidität der Flüssigkeiten, der ungleiche Abstand der Lösungen von ihrem Sättigungspunkt mit dem aufgelösten Körper, die Auswechselung von Bestandtheilen zwischen den Körpern, welche durch Endosmose vermischt werden, und andere Umstände auf ihre Schnelligkeit in einer Art einwirken, die sich nicht mathematisch berechnen läßt.

Magnus \*) hat verschiedene Versuche über die Verdunstung im luftleeren Raum über Schwefelsäure statt findende Verdunstung von Wasser aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser angestellt. Das allgemeine Resultat dieser Versuche ist, daß die Senkung der Wasserfläche durch Verdunstung sich nicht direct wie der Durchmesser der Röhre verhält, sondern in Haar-

Verdunstung  
aus Haarröhr-  
chen von un-  
gleichem  
Durchmesser.

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 463.

röhrchen von geringerem Durchmesser grösser ist, als in denen von größerem. Die Ursache dieses auffallenden Umstandes glaubt Magnus darin zu finden, daß bei Verminderung der Flüssigkeit in der feineren Röhre sich das Zurückbleibende, zufolge der capillaren Attraction des Glases, über seine innere Seite ausbreitet und dadurch eine größere Oberfläche bekommt. Magnus fand ferner, daß, wenn an einer Röhre von größerem Durchmesser die Oeffnung enger gemacht wird, die Verdunstung im Vergleich mit der in der feineren noch langsamer geht.

#### Barometer.

Wiewohl die Meteorologie zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresberichte gehört, und also Barometer-Beobachtungen hier nicht aufgenommen werden, so gehört doch das Instrument selbst, als physikalisches, hierher. Zu seiner Vervollkommenung sind mehrere Versuche gemacht worden. Kupffer \*) hat eine neue Einrichtung des Barometers beschrieben, die hauptsächlich bezweckt, die Länge der Quecksilbersäule in einem Heberbarometer genauer messen zu können. Auf Kosten der Royal-Society in London und in deren Lokal, hat Daniell \*\*) ein Barometer eingerichtet, welches luftfreies Wasser enthalten, und durch die großen Veränderungen in der Höhe, die es durch den Wechsel des Luftdruckes erleidet, diese besser und schneller anzeigen sollte, als das Quecksilber-Barometer. Der Theil des Wassers, auf den der Luftdruck wirkte, war mit Oel bedeckt; anfangs ging das Barometer ganz gut, bald aber zeigte es Veränderungen, die zu erkennen gaben, daß Luft hineingekommen war. Daniell vermuthet, daß dickere Schichten von Oel

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 446.

\*\*) L. and E. Phil. Journ. I. 387.

dies verhindern werden; da aber auch das Oel Luft aufnimmt, so kann dieses nur durch vermehrte Langsamkeit dieser Veränderung die Verschlechterung des Barometers verzögern. Für die Herstellung eines empfindlichen Instruments möchte doch stets am sichersten eine geneigte Stellung desjenigen Theiles am Quecksilber-Barometer passen, welcher über 0<sup>m</sup>,65 steht, wodurch man mit der Neigung nach Belieben, und so weit die Verlängerung des Instruments ausführbar ist, die Empfindlichkeit erhöhen kann. Poggendorff hat eine Beschreibung des Barometers von Pistor und Schiek gegeben \*), welches er für eines der vollkommensten hält, und wovon auch das Observatorium der K. Akademie eins besitzt; ich glaube jedoch, daß es noch Einiges zu wünschen übrig läßt. Bessel \*\*) hat auf die Senkung aufmerksam gemacht, welche in dem Standpunkt eines ausgekochten Barometers nach Einlassung einer kleinen Luftblase und nach deren scheinbar vollständigen Wiederherauslassung entsteht, welche Senkung in einer Röhre von 7 Linien innerem Durchmesser  $\frac{1}{2}$  Linie betrug. Dalong \*\*\*) hat zu zeigen gesucht, daß die Eigenschaft des Quecksilbers, in Barometern mit ebener Oberfläche zu stehen, davon herrührt, daß es sich während des Auskochens mit einer gewissen Menge Quecksilberoxyd verbindet. Hier wäre zu bemerken, daß eine geringe Menge Blei oder Wismuth dasselbe bewirkt; allein unstreitig beruht diese Eigenschaft zuweilen auch, gleich wie die, durch die Bewegung des Quecksilbers im Vacuum mehr oder weniger elektrisch zu werden,

---

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 451. Note.

\*\*) A. a. O. XXIV. 451.

\*\*\*) A. a. O. pag. 455.

auf Verschiedenheiten im Glase, woraus die Barometerröhre gemacht ist.

Eigene Veränderungen  
in der  
Atmosphäre.

Prout \*) theilte bei der im Juni 1832 in Oxford gehaltenen Versammlung von englischen Naturforschern einige seiner Beobachtungen über das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft mit, die er kurz vor dem Ausbruch der Cholera in London, und während sie daselbst herrschte, untersucht hatte. Als Mittel von 86 Wägungen hatte er gefunden, daß 100 engl. C. Z. Luft bei 0° Temperatur, und 30 engl. Zoll Barometerhöhe, 32,7958 englische Gran wiegen. Aber vor dem Ausbruch der Cholera wog die Luft, bei gleicher Temperatur und Druck, als Mittel von 44 Wägungen, nur 32,7900 engl. Gran, nach dem Ausbruch, als Mittel von 42 Wägungen, 32,8010; sie war also jetzt mit einem fremden Stoff vermischt, der  $\frac{1}{100}$  Gran an Gewicht auf 100 engl. C. Z. ausmachte. Da in jeder der Zeiten die Wägungen, aus denen die Mittelzahl genommen wurde, um  $\frac{1}{100}$  Gran varürten, so möchte wohl aus einer so geringen Verschiedenheit nichts mit Zuversicht zu schliessen sein, zumal wenn man zugleich das Gewicht des Apparats, in welchem die Luft bei der Wägung eingeschlossen war, in Betracht nimmt. — Von einem weniger guten Beobachter, als Prout, würde ich es nicht für der Mühe werth gehalten haben, dieses Resultat hier nur zu nennen.

Meteorsteine  
und  
Nordlichter.

Im Zusammenhang hiermit will ich einige von Ideler \*\*) aufgestellte Vermuthungen über den Ursprung der Meteorsteine und die Natur des Nordlichts anführen. Nach ihm ist unsere Atmosphäre

\*) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorol. VI. 123.

\*\*) Ueber den Ursprung der Feuerkugeln und des Nordlichts, von Dr. J. L. Ideler. Berlin 1832.

ein Gemenge von fünferlei Stoffen; nämlich: 1) Stickgas, 2) Sauerstoffgas, 3) Kohlensäuregas, 4) Wassergas, und 5) allen den anderen Körpern, welche von der Erde abdunsten können, zu welchen Idler Eisen, Kieselerde, Kalkerde, Talkerde und die anderen äußerst feuerbeständigen Körper rechnet, welche Bestandtheile der Meteorsteine ausmachen. Gleich wie sich in der warmen Jahreszeit das Wassergas plötzlich condensirt, sich Gewitterwolken bilden und Regen falle, so bilde sich, wenn Eisengas, Kieselgas, Olivingas und andere Gase ähnlicher Natur condensirt würden, eine Wolke, aus welcher Blitze hervorbrechen, und woraus einer oder mehrere Meteorsteine herabregnen. — Das Nordlicht ist ein elektrischer Dunst von condensirtem Eisengas, welches sich in Säulen anordnet, welche der magnetischen Polarität der Erde gehorchen und selbst auf die Magnethadel einwirken. — Diese Hypothese ist weder schlechter noch besser als die, welche vor bereits 11 Jahren (Jahresb., 1823, p. 22.) von einem sehr ausgezeichneten Physiker aufgestellt wurde, daß nämlich das Nordlicht eine von den Vulkanen der Aleutischen Inseln ausgeworfene eisenhaltige Asche sei.

Ueber die Gestalt der Atome sind mehrere Speculationen versucht worden. Den Anfang einer Abhandlung über diesen Gegenstand hat Baudrimont mitgetheilt \*), und in der Pariser Akademie hat Gaudin eine Abhandlung darüber gelesen; da aber Baudrimont ausdrücklich nicht eher eine Beurtheilung verlangt, als bis er eine Reihe von Abhandlungen bekannt gemacht habe, und die von Gaudin noch

*Allgemeine  
chemische  
Verhältnisse.  
Gestalt der  
Atome.*

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 198.



nicht publicirt ist \*), so beschränke ich mich auf diese bloße Anzeige.

Die atomistische Theorie und die Isomorphie in Frage gestellt.

Die Lehre von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen, und die darauf beruhende Lehre von der Isomorphie ist von Karsten \*\*), dessen Arbeiten in der Metallurgie vortheilhaft bekannt sind, einer Revision unterworfen worden, woraus er den Schluss zieht, daß diese Lehren nichts weniger als gegründet, oder aus der Erfahrung, die wir bis jetzt haben, hervorgegangen seien.

Sein Ideengang ist ungefähr folgender: Man sagt, die Kieselerde besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff. Man kann eben so gut sagen, sie besteht aus einem Atom von jedem Element, oder sonst jede beliebige Zahl annehmen. Wer hat ein Atom gesehen, was berechtigt anzunehmen, daß es Atome gibt? Die Erfahrung lehrt, daß sich der Kiesel mit einer unveränderlichen Portion Sauerstoff verbindet; diese relativen Quantitäten nennen wir Mischungsgewichte, und da der Kiesel nur in einem Verhältniß Sauerstoff aufnimmt, so ist es ein reiner Erfahrungssatz, daß die Kieselerde von jedem Element ein Mischungsgewicht enthält. Dasselbe ist der Fall mit der Schwefelsäure, wiewohl es Karsten für verzeihlicher hält, in dieser 1 Atom Schwefel und 3 Atome Sauerstoff anzunehmen, weil der Schwefel mehrere Oxydationsstufen hat, und die Sättigungscapacität der Säure in ihren verschiedenen Sättigungsverhältnissen besser damit übereinstimmt, als die der Kieselerde, welche, nach Karsten's Art zu rechnen und zu urtheilen; nicht weniger als 14 Sätti-

\*) Journ. de Chimie med. VIII. 737. enthält einige Sätze davon.

\*\*) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. V. 320. 394.

gungsverhältnisse hat. „Offenbar,“ sagt er, „ist es eine ganz willkürliche und die Einfachheit bei Berechnungen störende Annahme, die Thonerde aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, die Kalkerde aber aus 1 At. von jedem Element zusammengesetzt zu betrachten. Zu diesen und ähnlichen Annahmen würde man nicht veranlaßt worden sein, wenn man nicht in der Lehre von den bestimmten Proportionen, mit dem Begriffe von Mischungsgewicht, die für dieselbe fremde Vorstellung von Atomen eingemischt hätte.“ Dafs dieses aber ganz unrichtig war, beleuchtet Karsten durch folgendes Philosophem: „Wenn die Chemie, oder die Lehre von der Verbindung der Körper zu einem gleichartigen Ganzen, als reine Erfahrungs-Wissenschaft, die Umstände untersucht, unter denen sich die Körper im Allgemeinen durch Mitwirkung des Wassers oder der Wärme vereinigen; wenn sie die Gewichtsverhältnisse bestimmt, nach welchen für jeden Fall die Verbindung vor sich geht, und wenn sie die Eigenschaften der neugebildeten Verbindung untersucht, nämlich diejenigen, die sich bei ihrer Wiederzerstörung darbieten, nicht diejenigen, *welche ihrem fortdauernden Bestehen angehören*, so hat sie *keinesweges* von der *Ursache* der Vereinigung im Allgemeinen, oder davon, dafs sie nach bestimmten Verhältnissen geschieht, Rechenschaft zu geben.“ — Nachdem Karsten auf diese Weise nicht allein die Atom-Lehre, die man versucht hat, verworfen hat, sondern auch die Idee, durch ähnliche Vorstellungen zu einiger wahrscheinlichen Kenntniß der Ursache zu gelangen, warum die Erscheinungen, wie wir sie beobachten, so vor sich gehen, kommt er zu seinem eigentlichen Stein des Anstosses, der Isomorphie, die natürlicherweise fallen mufs, wenn ihr die Basis, worauf sie

ruht, entrückt worden ist. Von dieser billigt er weiter nichts, als das Vermögen gewisser Körper, sich einander ohne Form-Veränderung zu substituiren, welche Entdeckung er Fuchs zuschreibt, da dieser bei der Analyse des Gehlenits annahm, daß die *Kalkerde* vom *Eisenoxyd* vertreten werden könne, was jedoch bei der Frage von Substitution, ohne Aenderung der Form, ein Irrthum ist. — Indem Karsten Mitscherlich's ausgezeichnete Entdeckung der Isomorphie, und die von ihm während eines Zeitraums von fast 15 Jahren gegebenen tief sinnigen Entwicklungen dieser Lehre, widerlegt, erzeugt er ihm die Höflichkeit, ihn nicht als theilhabend an dieser verwerflichen Lehre zu nennen. Als Beweis der Grundlosigkeit der Isomorphie wird angeführt, daß Körper, die mit Recht oder Unrecht als aus einer gleichen Atomen-Anzahl von Elementen zusammengesetzt betrachtet werden, in unvereinbaren Formen krystallisiren. Den einzigen Einwurf hat hierbei Karsten weggelassen, daß Körper, die bloß aus einer Art von Atomen, d. h. einfachen, bestehen, wie z. B. Schwefel, ebenfalls in unvereinbaren Formen anschließen. Allein dieses Verhalten konnte angewendet werden, um Licht über den Gegenstand zu verbreiten. Statt dessen wiederholte er Analysen von Granaten und Vesuvianen mit gleichen Resultaten wie Andere, und entnimmt aus der Dimorphie dieser gleichartig zusammengesetzten Mineralien das Todesurtheil für die Isomorphie. Zuletzt kommt er zu dem, seiner Meinung nach, entscheidenden Satz, daß, wenn die Atomlehre und die darauf basirte Isomorphie gegründet wären, so müßte das spec. Gewicht der Verbindung ein Medium vom spec. Gewicht ihrer in die Verbindung eingehenden Bestandtheile sein. Da Viele, welche über den schon vor Karsten bear-

beiteten Gegenstand, nämlich die Abweichung des spec. Gewichts der Verbindungen von dem aus dem spec. Gewicht der verbundenen Körper abgeleiteten Mittel, nachgedacht und darin vielleicht einen neuen Beweis gefunden haben für die Veränderlichkeit in Form und GröÙe der Zwischenräume bei einem aus Atomen zusammengesetzten Körper, durch Umlegung der Atome auf andere Weise, wovon Aenderung des Volums und specifischen Gewichts nothwendige Folgen sind, meiner Darstellung von Karsten's Beweisgründen misstrauen könnten, so will ich hier seine eigenen Worte anführen: „Am allerwenigsten wird die Idee von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen durch die räumlichen Verhältnisse der Mischung unterstützt, die sich durch ihr specifisches Gewicht offenbaren. Dafs der zusammengesetzte Körper das Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile haben müsse, ist eine durchaus nothwendige Folge der atomistischen Vorstellungsweise, wie sehr man sich auch bemüht, aus der Anordnung der Atome und der Verschiedenheit ihrer Lage ein entgegengesetztes Resultat zu ziehen. Immer liegen die Atome neben einander, und auf welche Weise dies auch geschehen mag, so kann man daraus wohl ein ungleiches räumliches Verhältnifs, aber niemals eine Abweichung vom Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile begreifen.“ Nach dieser Philosophie hat Karsten in tabellarischer Form die spec. Gewichte einer Menge von einfachen und zusammengesetzten Körpern aufgestellt und die bei der Verbindung entstandene Volum-Veränderung berechnet, wobei er auf dieselbe Unregelmäßigkeit, auf dieselbe Unmöglichkeit stiefs, dieses Verhalten gegenwärtig auf ein bestimmtes Prinzip zurückzuführen, wie seine Vorgänger. Ich habe nun die allgemeinen Resul-

tate, zu denen Karsten durch seine Forschungen geführt zu sein glaubt, angegeben. Dafs sie geradezu denjenigen widerstreiten, die nach meiner Ansicht aus den chemischen Erfahrungen abgeleitet werden können und müssen, ist überflüssig hinzuzufügen. Die Gründe für meine andere Ueberzeugung abzuhandeln, ist ein Bericht, wie dieser, nicht der rechte Ort; vielleicht wäre auch eine Darlegung derselben bei dem Grade von Entwicklung, den die Wissenschaft nun wirklich hat, nicht erforderlich. Nur darauf glaube ich aufmerksam machen zu müssen, dafs wenn man, wie es Karsten in dieser Abhandlung gethan hat, auf den Grund noch nicht hinweggeräumter Schwierigkeiten, den Werth einer Erklärung von Naturverhältnissen verkennen, und den Anfang einer solchen Erklärung verwerfen will, von der nicht voraussehen ist, wie weit sich ihre Ausdehnung mit der Zeit verfolgen läfst, man dadurch den einzigen Weg abschneidet, auf welchem die Entwicklung der Wissenschaft in solchen Theilen möglich ist, die nicht für Alle offen da liegen; und gewifs werden es nicht Solche sein, denen die Wissenschaft für wichtige Fortschritte Dank schuldig werden wird. In Beziehung auf Karsten's Vermuthung, die Lehre von der Isomorphie widerlegt zu haben, möge mir ausserdem noch eine Betrachtung erlaubt sein. Bei den Versuchen, das Gebiet einer Wissenschaft durch Forschungen zu erweitern, fñhlt ein Theil derjenigen Antworten, welche die Natur auf des Forschers Fragen gibt, so gänzlich innerhalb der sinnlichen Fassungskräfte, dafs Männer mit gewöhnlichen Verstandesgaben sie eben so gut begreifen, wie die mit tieferem Sinne begabten. Allein die Natur gibt auch halbe Antworten, gibt Räthsel zu lösen, welche der tiefere Denker löst,

und die ihn zu Resultaten leiten, welche nicht unmittelbar von unseren äußeren Sinnen controlirt, und nur durch höhere Geistesfähigkeiten erlangt und ihrem Grunde nach erkannt werden können. Die Entfernung der Erde von der Sonne ist bekannt, wiewohl sie niemals mit der Landmessenkette gemessen worden ist: Wenn Galiläi's Richter den tiefen Forscher zwangen, die von ihm aufgedeckten Wahrheiten abzuschwören, so kam dies daher, daß nicht diese Richter, wie es Galiläi konnte, einsehen, welche Schlüsse mit Sicherheit aus Thatsachen gezogen werden konnten, die auch diesen nicht unbekannt waren.

Wir nehmen schon lange an, daß die Atomgewichte der Körper und ihre Volumen in Gasform durch dieselben relativen Zahlen ausgedrückt werden. Englische Chemiker dagegen nehmen an, daß das halbe Atomgewicht des Sauerstoffs einem Volumen in Gasform entspreche, denn sie hatten es für ausgemacht, daß das Wasser aus einem Atom von jedem Element bestehen müsse. Inzwischen ist ziemlich allgemein als Postulat angenommen worden, daß in den Gasen einfacher Körper auf ein gleiches Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten sei. Um dieses Postulat anzuwenden, hat Dumas schon vor längerer Zeit Versuche angestellt, nach einer ihm eigenthümlichen, ganz ingeniösen Methode die Atomgewichte durch Wägung der Gase flüchtiger Körper zu bestimmen. Diese Versuche, so wie die daraus hervorgegangenen Resultate habe ich bereits im Jahresb. 1828, p. 79., angeführt. Er hatte dabei gefunden, daß das Quecksilbergas nur halb so schwer war, als es zufolge der Rechnung nach dem angenommenen Atomgewichte dieses Metalls sein sollte. Dumas hat diese Versuche nun auch auf den Phos-

Verhältniß  
zwischen  
Atomen und  
Volumen.

phor ausgedehnt \*), dessen Gas er dadurch doppelt so schwer fand, als es sein müßte, wenn die Phosphorsäure 2 Atome Radical enthält. Hieraus schließt er, daß diese Säure nur 1 Atom Phosphor enthalte, und daß dieses doppelt so schwer wiege, als ich annehme; daraus folgt wieder, daß das Phosphorwasserstoffgas nur  $\frac{1}{2}$  seines Volumens Phosphor enthalte, und mit einer ihm eigenthümlichen Raschheit in den Schlüssen erklärt nun Dumas die Resultate, die er aus seinen früheren Wägungen verschiedener Chlorverbindungen gezogen hat, für unrichtig. Das Resultat dieses Wägungsversuches des Phosphorgases ist, daß sein spec. Gewicht, auf 0° Temperatur und 0<sup>m</sup>,76 Druck reducirt, 4,355 sei. — Dies hat ihm zu einer Discussion über die Methode, die Atomgewichte zu bestimmen, Veranlassung gegeben \*\*). Die von mir angewandte Methode, von welcher mein Lehrbuch nicht bloß im Allgemeinen, sondern auch für jeden einzelnen Körper Rechenschaft gibt, erklärt Dumas für willkührliche, aber glückliche Vermuthungen, die verleitend wären durch die scheinbare Bestätigung, die ihnen die Isomorphie gegeben hätte, welche doch, nach Entdeckung der Dimorphie, unzuverlässig sei. Demnach würden nur zwei andere Methoden übrig bleiben, welche die Wissenschaft französischen Chemikern zu verdanken hat, nämlich die von Dulong und Petit angewandte Berechnung aus der specifischen Wärme, und die von Gay-Lussac angewandte Berechnung aus dem specifischen Gewicht der Gase. Gegenwärtig, fügt Dumas hinzu, bedienen sich die Chemiker zur Bestimmung der Atomgewichte der Körper nur der beiden

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 211.

\*\*) A. a. O. L. 170.

französischen Methoden, und von diesen vorzugsweise der nach dem specifischen Gewicht; wo diese nicht anwendbar sind, wendet man sich im Nothfall zur Isomorphie. Dumas hält es für ausgemacht, daß die Phosphorsäure aus 1 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff bestehe, und äußert die Hoffnung, daß ihm die Chemiker in dieser Ansicht bald folgen, und auch für das Quecksilber ein solches Atomgewicht annehmen werden, daß das Oxydul dieses Metalls aus 4 At. Metall und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Ich schätze Dumas's Bestrebungen und das daraus hervorleuchtende Genie sehr hoch, aber unmöglich kann ich die geringe Gründlichkeit billigen, womit er in diesem Falle zu Werke geht. Wir wollen die beiden, nach Dumas einzig zuverlässigen Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte der Körper einer Prüfung unterwerfen, und zwar zuerst die nach der specifischen Wärme. In meinem Lehrbuche habe ich der schon von Dulong beobachteten Abweichungen in Betreff des Silbers, Arsens, Antimons, Tellurs und Kobalts erwähnt. Die vier ersteren wollen wir bei Seite setzen, und nur bei dem in allen seinen Verhältnissen, im spec. Gewicht, in der Oxydationsreihe etc. dem Nickel so ähnlichen Kobalt stehen bleiben. Wäre das aus seiner specifischen Wärme berechnete Atomgewicht des Kobalts das richtige, so wären die Oxyde des Kobalts nicht allein anders zusammengesetzt als die des Nickels, sondern es wäre auch ihre Reihe auf eine andere Art abnorm, die ohne Beispiel ist. Es ist zuweilen schwierig, das Richtige zu finden, aber meistens ist es nicht so schwer zu finden, daß dieser oder jener Satz nicht der richtige sein könne. Dumas macht das Atom des Quecksilbers halb so



schwer, als ich es angenommen habe. Meine Annahme stimmt mit der specifischen Wärme überein, die von Dumas dagegen nicht. Es ist also klar, daß die specifische Wärme hier ihr Entscheidungsrecht verliert, und daß sie zu der Klasse von Umständen übergeht, die man mit Nutzen um Rath fragen kann, die aber allein für sich nichts beweisen. Ein neues Beispiel hiervon hat sich bei dem Wismuth herausgestellt. Ich hielt anfänglich das Oxyd desselben als aus einem Atom von jedem Element zusammengesetzt; als nachher seine specifische Wärme mit einer Zusammensetzung von 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff übereinstimmte, nahm ich die letztere an, aus dem Grunde, weil sie sich wenigstens auf eine Thatsache stützte, die andere aber eine bloße Vermuthung war. Nun werden wir weiter unten sehen, daß das Wismuth eine mit dieser Annahme unvereinbare höhere Oxydationsstufe hat, die aber ganz im Einklang steht mit der bloß vermutheten Zusammensetzung des salzfähigen Oxyds des Wismuths, wonach das Atomgewicht nun umzuändern ist. Wir wollen nun zum relativen spec. Gewicht der Gase übergehen. Dumas \*) hat auch das Gas des Schwefels gewogen; bei 0° Temp. und 0<sup>m</sup>,76 ist sein spec. Gewicht 6,617 oder gerade 3mal größer, als es, aus dem Atomgewichte des Schwefels berechnet, sein müßte. Dieses aber ist mit voller Sicherheit bekannt, sowohl aus den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, als aus den Zusammensetzungen der Schwefelmetalle und anderer Schwefelverbindungen. Meine Bestimmungs-Methode der Atomgewichte, die Dumas für arbiträr hält, steht in diesem Beispiel mit einer solchen Sicherheit fest, daß

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 175.

Dumas selbst das Gewicht des Schwefelgases für eine Ausnahme erklärt. Wird aber eine Ausnahme zugegeben, so muß man auch mehrere zugeben, und dann hat es mit der Unfehlbarkeit der Methode ein Ende. So steht es mit den, nach Dumas Meinung einzig anwendbaren Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte. Die Wissenschaft ist Dumas für die von ihm dargelegten Resultate großen Dank schuldig, auch wenn sie eine andere Auslegung bekommen sollten, als er ihnen gegeben hat. Nach meinem Dafürhalten beweisen sie, daß sich die specifischen Gewichte der einfachen Gase nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten, besonders was die unbeständigen Gase betrifft. Sie zeigen dabei, daß das Volumen Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne; und in den nun bekannten Beispielen haben wir, wenn das Sauerstoffgas zur Einheit genommen wird, beim Quecksilber  $\frac{1}{2}$ , beim Phosphor 2, beim Schwefel 3. Wird das Quecksilber zur Einheit genommen, beim Sauerstoff 2, beim Phosphor 4, beim Schwefel 6. Eine Vermuthung über den Grund dieser multipeln Verhältnisse möchte noch zu frühzeitig sein. Indessen zeigt das Angeführte, daß es keine absolute Bestimmungsmethode der Atomgewichte gibt; man hat Alles in Betracht zu ziehen, und was am sichersten zum Ziele führt, bleibt, alle die multipeln Verhältnisse zu studiren, nach welchen sich die Körper in mehr oder weniger zusammengesetzten Verbindungen vereinigen.

Turner \*) hat seine Versuche zur Prüfung der auf Thomson's Autorität in England angenomme-

Atom-  
gewichte.

---

\*) Lond. and Edinb. Ph. Journ. etc. I. 109.

nen Atomgewichte, und über das mögliche multiple Verhältniß derselben zu dem des Wasserstoffs fortgesetzt. (Vergl. Jahresb. 1831, p. 142.) Die Resultate, zu denen er gelangte, sind, daß die Erfahrung das multiple Verhältniß nicht bestätigt, und daß folglich die danach von Thomson berechneten Zahlen mehr oder weniger unrichtig sind. Die zuletzt bestimmten Atomgewichte sind folgende, verglichen mit dem des Wasserstoffs, wobei ich auch meine Zahlen, nach derselben Vergleichung, hinzufüge:

	T.	B.
Stickstoff	14,00	14,186
Chlor	35,45	35,470
Barium	68,70	68,663
Silber	108,00	108,305
Blei	103,50	103,729.

Die Abweichung beim Silber ist zu groß, als daß sie nicht eine Incorrectheit auf einer oder der anderen Seite anzeigte. Hinsichtlich des Bleies, so glaubt Turner, daß meine Bestimmungs-Methode durch Reduction mit Wasserstoffgas, practische Schwierigkeiten mit sich führe, und zieht es vor, ein bestimmtes Gewicht Bleioxyd in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß die Reduction des Bleioxyds keine Schwierigkeit bei der Ausführung hat, und da das Gewicht des weggehenden Sauerstoffs stets gerade zu 1,00 gerechnet wird, so kann im Resultat kein anderer, als ein Beobachtungsfehler entstehen; daß aber, wenn Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt wird, und in dem Atomgewicht der Schwefelsäure ein Fehler möglich ist, dieß auf das Atomgewicht des Bleies influirt, wie gut auch sonst der Versuch ausgeführt sein mag. Hierzu füge man die Schwierigkeit, eine Schwefelsäure zu bekommen, die ohne

Zu-

Zurücklassung eines Fleckens verdunstet. Das Atomgewicht der Schwefelsäure habe ich dadurch bestimmt, daß ich ein bestimmtes Gewicht Blei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelte, und dieser Weg ist wahrscheinlich unter allen der sicherste; allein dann muß das Atomgewicht des Bleies auf andere Weise bekannt sein.

Lassaigne \*) hat es zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, die äußerste Grenze von Empfindlichkeit gewisser chemischer Reactionsmittel zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate:

Untersuchungen über die Grenze der Wirkungen chemischer Reactionen.

Zu entdeckende Substanz.	Äußerste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reactionsmittel.
Jod, frei	$\frac{1}{100000}$	Stärke.
Jod in Jodkalium	d : o	d : o
D : o	d : o	Platinchlorid.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Salpeters. Silber.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Chlor, in Kochsalz	$\frac{1}{100000}$	Salpeters. Silber.
D : o	d : o	Salpeters. Quecksilberoxydul.
— in Salmiak	$\frac{1}{100000}$	Salpeters. Silber.
Brom, frei	$\frac{1}{100000}$	d : o
D : o	$\frac{1}{100000}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Schwefelsäure (mit Kali)	d : o	Salpeters. Baryt.
Kohlensäure (mit Natron)	$\frac{1}{100000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Kalkwasser.
Phosphorsäure (mit Natron)	$\frac{1}{100000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D : o	d : o	Salpeters. Silber.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Chlorcalcium.
Kalk (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{100000}$	Oxals. Ammoniak.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Kohlens. oder phosphors. Alkali.
Baryt. (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{100000}$	Schwefelsäure od. ein schwefels. Salz.
Strontianerde (mit d : o)	$\frac{1}{100000}$	d : o
Kali (mit Schwefelsäure)	$\frac{1}{100000}$	Platinchlorid.
D : o	$\frac{1}{100000}$	Weinsäure.

\*) Journal de Ch. med. VIII. 513. 577.

Zu entdeckende Substanz.	Aeusserste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reaktionsmittel.
Ammoniak (als Salz)	$\frac{1}{800}$	Platinchlorid.
Eisen (als Oxydsalz)	$\frac{1}{1400}$	Gallusinfusion.
D: o	$\frac{1}{200}$	Cyaneisenkalium od. Hydrothionalkali.
Zink	$\frac{1}{80}$	Cyaneisenkalium.
D: o	$\frac{1}{20}$	Kohlens. Alkali.
Kupfer (als Oxydsalz)	$\frac{1}{100}$	Kaust. Ammoniak.
D: o	$\frac{1}{80}$	Blankes Eisen.
D: o	$\frac{1}{200}$	Schwefelwasserstoff.
D: o	$\frac{1}{200}$	Cyaneisenkalium.
Blei	$\frac{1}{15}$	Schwefels. Salz.
D: o	$\frac{1}{200}$	Kohlens. Alkali od. Schwefelwasserstoff.
Quecksilber (Oxydsalz)	$\frac{1}{20}$	Schwefelwasserstoff-Kalium.
Silber	$\frac{1}{80}$	Salzsäure und Chlorüre.
Arsenik (als arsenige S.)	$\frac{1}{150}$	Schwefels. Ammoniakkupfer.
Platin (Chlorid)	$\frac{1}{200}$	Zinnchlorür.
Gold	$\frac{1}{64}$	Zinn- oder Eisenchlorür.

In vielen Fällen haben sich diese Reactionen nicht sogleich gezeigt; es dauerte bisweilen Minuten, bisweilen Stunden lang, bis sie sich zeigten.

Dubail \*), indem er die Grenze für die Reaction der Schwefelsäure mit Lackmus untersuchte, fand, dass eine Flüssigkeit, die zwischen  $\frac{1}{300}$  und  $\frac{1}{600}$  Schwefelsäure enthält, der Schaaale von rothen Zwiebeln (?) die Farbe ertheilt, welche gewöhnlich die Reaction der Schwefelsäure characterisirt; zwischen  $\frac{1}{600}$  und  $\frac{1}{1400}$  entsteht eine rein rothe Farbe, und unter  $\frac{1}{1400}$  entsteht keine Reaction. In Beziehung auf diese Reactionen hat Dubail die Frage abgehandelt, ob nicht bei der von Gay-Lussac vorgeschlagenen Methode, den Borax zu analysiren \*\*), welche auf der Beobachtung des Momentes beruht,

\*) Journal de Pharmacie XVIII. 425.

\*\*) Jahresb. 1831, p. 156.

wenn die mit Lackmus gegebene Färbung der Flüssigkeit von Weinroth in obige rothe Farbe übergeht, eine solche Theilung der Base zwischen Schwefelsäure und Borsäure statt finde, wie nach Berthollet's Ansichten in dessen *Statique chimique* vorausgesetzt wird, welchen Umstand er ausserdem mit dem Versuche unterstützte, dass man durch Auflösung von Borsäure in einer mit Lackmus gefärbten Lösung von schwefelsaurem Kali keine solche Farbenveränderung hervorbringen kann, wie sie durch Freiwerden von Schwefelsäure bedingt wird. Indem er diesen Gegenstand noch durch andere Beispiele zu erläutern sucht, glaubt er zu dem Resultat gelangt zu sein, dass die Verwandtschafts-Unterschiede so gross sein könnten, dass die Entgegenwirkung einer vorhandenen grösseren Masse fast 0 würde. Diese Ansicht ist gewiss sehr richtig, indessen findet mit Borax und Schwefelsäure der Umstand statt, dass die Borsäure eine Neigung hat, sich mit einer weit grösseren Atomenanzahl von Wasser als von Natron zu verbinden, und dass diese Verwandtschaft, die jenes Beispiel eigentlich zu einem Beispiel von doppelter Zersetzung macht, ein Resultat hervorbringt, welches ohne dieselbe anders ausfallen würde.

Pelouze \*) hat recht interessante Versuche über den Einfluss des Wassers bei einer grossen Zahl von chemischen Reactionen dargelegt. Es ist bekannt, dass Säuren, in Alkohol aufgelöst, nicht eher das Lackmuspapier röthen, als bis Wasser hinzukommt. Pelouze, welcher dies mit einer Auflösung von Traubensäure beobachtete, wurde dadurch zu verschiedenen Versuchen über diese Art von Einfluss des Wassers geleitet. Er fand, dass

Einfluss des  
Wassers auf  
Verwandtschaften.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 314. 434.

höchst concentrirte Essigsäure selbst nicht den künstlich dargestellten, getrockneten kohlensauren Kalk zersetzt. Sie blieben einen Monat lang über Quecksilber mit einander in Berührung, ohne daß sich eine einzige Gasblase entwickelte, und selbst beim Kochen fand keine Zersetzung statt. Gleichwohl zersetzte sie kohlensaures Kali und Natron, die kohlensauren Salze von Blei, Zink, Baryt-, Strontian- und Talkerde; die drei letzteren nur schwierig. Man kann nicht sagen, daß ihre Unwirksamkeit in Betreff des Kalksalzes auf irgend einer Unlöslichkeit in der Säure beruhe, denn kaustische Talkerde löst sie auf. Wird die Essigsäure mit Alkohol vermischt, so zersetzt sie das kohlensaure Alkali nicht mehr; wird dieses in concentrirter Auflösung zu der mit Alkohol versetzten Säure gefügt, so schlägt sich das kohlensaure Alkali unverändert nieder, und wird essigsaures Kali in 97procent. Alkohol aufgelöst und Kohlensäuregas hineingeleitet, so schlägt sich bald kohlensaures Kali nieder. Der Zusatz von Wasser verändert alle diese Verhältnisse. Schwefelsäure mit ihrem 6fachen Gewicht wasserfreien Alkohols vermischt, zersetzt kein einziges kohlensaures Salz. Concentrirte Salpetersäure mit Alkohol vermischt, zersetzt nicht kohlensaures Kali. Dasselbe ist mit einer Auflösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol der Fall, beide aber lösen kohlensaure Erden auf. Gleiches Verhalten zeigen Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die erstere zersetzt jedoch kohlensaures Kali. — Dieses Verhalten scheint nur auf der Abwesenheit des Wassers zu beruhen, denn diese Erscheinungen finden auch statt, wenn man statt des Alkohols eine Aetherart anwendet.

*Metallöide.*

Thénard \*) bemerkt, daß die große Schwierig-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 80.

rigkeit, die bei der Bereitung des Wassersuperoxyds <sup>Wasserstoff,</sup> dadurch entsteht, dafs bei dem Concentriren eine <sup>dessen Su-</sup> Portion Manganoxyd abgeschieden wird und die Ent- <sup>peroxyd.</sup> wicklung von Sauerstoffgas veranlafst, vermieden werden kann, wenn man nach der letzten Sättigung mit Bariumsuperoxyd, 2 bis 3 Procent vom Gewicht des letzteren Phosphorsäure zusetzt, die man nachher mit ein wenig Bariumsuperoxyd wieder abscheidet. Es bildet sich dann ein flockiger Niederschlag von Kieselerde mit phosphorsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, der mit Leichtigkeit durch Leinen abzuseihen ist. Im Uebrigen rath Thénard, nach Zersetzung des in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorbariums mit schwefelsaurem Silberoxyd, die Flüssigkeit mit ganz wenig Schwefelsäure sauer zu halten, weil sie dann während der Verdunstung weniger zur Zersetzung geneigt werde. Will man dann die Schwefelsäure weg haben, so kann dies immer mit einigen Tropfen Barytwasser geschehen.

Pelouze \*) hat die weifse Rinde untersucht, <sup>Phosphor,</sup> die sich beim längeren Aufbewahren unter Wasser <sup>dessen Hy-</sup> auf Phosphor bildet. Man hielt sie für ein Phos- <sup>drat.</sup> phoroxyd; allein Pelouze hat gefunden, dafs sie sich bei  $+43^{\circ}$  unter Wasser in gewöhnlichen Phosphor verwandelt, ohne eine Spur von Oxyd zu geben. In dem Zustande, worin sie nach dem Abtrocknen auf Löschpapier erhalten wird, fand Pelouze  $14\frac{1}{2}$  Procent Wasser darin, weshalb sie von ihm als ein aus 4 At. Phosphor und 1 At. Wasser bestehendes Hydrat des Phosphors betrachtet wird. Eine solche Zusammensetzung hat bis jetzt wenig Wahrscheinlichkeit für sich. H. Rose, welcher solchen weifsen Phosphor über Schwefelsäure im luftleeren

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.



Raum trocknete, wobei er sein Ansehen nicht veränderte, fand, daß er nachher ohne allen Gewichtsverlust in gewöhnlichen Phosphor verwandelt werden konnte. Diese Einwirkung des Wassers auf den Phosphor ohne alle Oxydation, hat sie wohl Analogie mit dem Einfluß des Wassers bei der Veränderung der Phosphorsäure?

Phosphor-  
oxyd.

Pelouze \*) hat ferner das bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende rothe Oxyd analysirt und einige seiner Eigenschaften bestimmt. Er bereitete es dadurch, daß er Sauerstoffgas auf Phosphor leitete, der unter warmem Wasser geschmolzen war. Es ist roth, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Es leuchtet nicht in der Luft, selbst nicht beim Reiben. Es entzündet sich erst bei dunkler Glühbitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Ohne Zutritt der Luft erhitzt, wird es in abdestillirenden Phosphor und in Phosphorsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es oxydirt, damit berührt, entzündet es sich. Auch in Chlorgas entzündet es sich. Es wurde auf die Art analysirt, daß es ungefähr mit seinem 20fachen Gewicht Bleioxyd und mit Salpetersäure vermischt, und die Masse alsdann bis zur Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds geglüht wurde. Auf diese Weise blieb es, zu Phosphorsäure verwandelt, bei dem Bleioxyd zurück. Es bestand aus 85,5 p. c. Phosphor und 14,5 p. c. Sauerstoff, oder  $= P^3O$ .

Phosphor-  
wasserstoff.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte sind die Versuche erwähnt, welche von Dumas, H. Rose und von Buff über die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs angestellt worden sind. Mit einer höchst lobenswerthen Ausdauer hat Rose

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.

seine Versuche fortgesetzt, um endlich Aufschluß über die Ursache der so verschiedenartigen Resultate zu erlangen. In dieser Absicht bereitete er Phosphorwasserstoff auf mehrerlei Weise, und bestimmte das specifische Gewicht des erhaltenen Gases. Es ist dies im Allgemeinen kein leichter Versuch; aber Rose wandte dabei mit Erfolg eine zuerst von Buff vorgeschlagene Methode an. Sie besteht darin, daß man das Gas in einem gewogenen Apparat sich entwickeln läßt, indem man Sorge trägt, daß bei der Operation nichts anderes als Gas weggehen kann; dieses wird über Quecksilber aufgefangen und gemessen, das darin enthaltene Phosphorwasserstoffgas mit einem Metallsalz absorbirt, und das zurückbleibende reine Wasserstoffgas, wovon dieses Gas kaum je frei zu erhalten ist, ebenfalls gemessen. Hieraus läßt sich dann leicht das spec. Gewicht des Gases mit aller nöthigen Zuverlässigkeit berechnen, wenn es sich darum handelt, welches von mehreren vermutheten, durch Rechnung schon bestimmten spec. Gewichten als das richtige zu betrachten sei. Aus den nun von Rose angestellten Versuchen ergab es sich, daß das Phosphorwasserstoffgas, auf welche Weise es bereitet, und ob es selbstentzündlich oder nicht selbstentzündlich sein mag, stets dasselbe specifische Gewicht hat; und wenn bei Rose's früheren Versuchen eine Varietät mehr Phosphor zu enthalten schien, so war dies nur eine Folge von im Gase abgedunstetem Phosphor, welcher in dem Augenblick, der zwischen der Entwicklung und der Zersetzung des Gases verging, sich noch nicht abgesetzt hatte. Die Zahl, welche das spec. Gewicht eines Gases ausdrückt, welches aus 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff besteht, die bei ihrer Vereinigung so condensirt wurden, daß sie  $\frac{2}{3}$  vom Volumen des Wasserstoffgases einneh-

men, ist 1,1846. Um diese Zahl schwankten die Wägungen von Rose. Einige stimmten damit überein, andere fielen darunter oder darüber aus, aber stets so nahe, daß kein Gedanke an Hinzufügung oder Abziehung eines ganzen oder halben Atomgewichts von Phosphor entstehen konnte. Dies stimmt folglich ganz mit der von Rose gefundenen Zusammensetzung für das selbstentzündliche Gas, nämlich  $\text{PH}^3$ , überein. Gleichwohl glaubten wir früher wenigstens ein nicht selbstentzündliches Gas zu kennen, welches entstände, wenn das selbstentzündliche über Quecksilber, unter Absatz von Phosphor und ohne Volum-Veränderung, seine Selbstentzündlichkeit verlor. Bei Versuchen, dieses Gas zu erhalten, fand Rose, daß sich niemals Phosphor absetzte, obgleich das Gas die Eigenschaft, sich selbst zu entzündeln, verlor. Die beobachtete Absetzung von Phosphor leitet Rose davon ab, daß das Gas abgedunsteten Phosphor enthalten habe, der keine Zeit gehabt hätte sich abzusetzen, wie es stets bei seinen Versuchen in einer 3 bis 4 Fuß langen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhrenleitung, die stets in ihrem, dem Entwicklungsgefäß zunächst liegenden Theile mit abgesetztem Phosphor belegt wurde, geschehen konnte. — Außerdem, fügt er hinzu, ist es eine ausgemachte Sache, daß das Gas, welches auf die früher gebräuchlichste Art, nämlich durch Kochen von Phosphor mit kaustischem Kali, erhalten wird, viel abgedunsteten Phosphor enthalten müsse, indem es auf der Oberfläche eines über  $+100^\circ$  erhitzten Phosphors, der darin verdunsten müsse, gebildet werde. — Der Unterschied zwischen diesen Gasen liegt also nicht in der Zusammensetzung, sondern in etwas Anderem, vielleicht in der Neigung, die der Phosphor in anderen Verbindungen zeigt, nämlich ungleiche isomere

rische Modificationen zu bilden. Dafs dem so sei, hat Rose dadurch auf das Klarste dargethan, dafs es ihm glückte, nach Belieben dem einen Gase seine Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, zu nehmen, und dem anderen, nicht selbstentzündlichen Gase sie zu geben. Zu dieser merkwürdigen Entdeckung wurde Rose dadurch geleitet, dafs er die durch das Verhalten dieses Gases zu Jod- und Bromwasserstoffsäure sich verrathende Anlage desselben, Salze zu bilden, die auf einer Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit Ammoniak begründet zu sein schien, weiter verfolgte. Hierbei fand er jedoch, dafs dem Phosphorwasserstoffgas, aufser in Beziehung auf diese Wasserstoffsäuren, ganz die Eigenschaft fehle, Verbindungen hervorzubringen, die den Ammoniumsalzen entsprächen; dagegen es aber sehr viele solcher Verbindungen nachahme, in welchen das Ammoniak, als solches, in Verbindung mit wasserfreien Chlormetallen enthalten sei. Er fand z. B., dafs das Gas von concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure absorbiert werde, ohne dafs sich dabei ein salzartiger Körper bilde. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt sich das Gas wieder daraus, allein es ist nun nicht mehr selbstentzündlich; nach 24 Stunden ist es zersetzt, es hat sich Wasser und Phosphorsäure gebildet, schweflige Säure entwickelt und Schwefel in der Säure abgeschieden. Wasserfreie Schwefelsäure wurde sogleich davon zersetzt, und es setzte sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, Phosphor mit rother Farbe ab. Dagegen wird es von verschiedenen Chlormetallen ganz unzersetzt absorbiert, vereinigt sich mit ihnen in fester Form, und erhält sich in dieser Verbindung so lange, als sie vor Luft und Feuchtigkeit verwahrt wird. Die so gebildeten Verbindungen sind hinsichtlich der Qua-

lität und der Quantität von absorbirtem Gase vollkommen gleich, es mag dazu selbstentzündliches oder nicht selbstentzündliches Gas angewendet werden. Vom Wasser und von allen Flüssigkeiten neutraler, saurer oder alkalischer Beschaffenheit wird das Phosphorwasserstoffgas daraus ausgetrieben; dieses Gas ist alsdann nicht mehr selbstentzündlich, wenn es auch vor der Absorption dieß war, mit Ausnahme des einzigen Falles, wenn nämlich die Flüssigkeit kaustisches Ammoniak enthält, wo es selbstentzündlich wird, es mag es vor der Absorption gewesen sein oder nicht. — Das Räthsel dieser Erscheinungen ist also gelöst.

Bei Vergleichung der aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mit denen, welche Dumas in seiner so meisterhaft ausgearbeiteten Abhandlung über denselben Gegenstand mitgetheilt hat, bemerkt Rose: „Die Abweichung zwischen meinen und Dumas's Angaben kann ich nicht erklären. Er fand in dem selbstentzündlichen Gase doppelt so viel Phosphor als ich, und sein spec. Gewicht darnach 1,761.“ Diese Erklärung liegt übrigens nicht weit; sie schimmerte schon aus der Arbeit selbst hervor (vergl. Jahresbericht 1828, p. 91.).

Schwefel.  
Seine Ver-  
bindung mit  
Chlor.

Im vorigen Jahresb., p. 73., führte ich einige Versuche von H. Rose über den Chlorschwefel an, aus denen hervorgeht, daß wir nicht mehr als eine einzige Verbindung zwischen diesen beiden Elementen kennen, welche  $\text{SCl}$  ist und 47,6 p. c. Schwefel enthält. Dumas hatte vorher eine andere Verbindung analysirt, die doppelt so viel Chlor enthielt, und die Rose nicht hervorbringen konnte, selbst nicht, als die vorhergehende durch lange Einwirkung einer Atmosphäre von Chlorgas damit so übersättigt worden war, daß sie freies Chlor ausdunstete,

als sie in die Luft kam. Um seine Angabe zu verantworten, beschreibt Dumas \*) den Chlorschwefel, den Rose nicht erhalten konnte. Er sättigt Chlorschwefel mit Chlor, bis die Lösung dunkel rothbraun wird. Alsdann wird dieser Chlorschwefel in einem geeigneten Wasserbad bei einer Temperatur destillirt, die nicht  $+70^{\circ}$  übersteigen darf, und muß noch ein oder mehrere Mal umdestillirt werden, damit er von aller mit übergegangenen niedrigen Chlorverbindung frei erhalten werde. Folgendes ist eine Vergleichung zwischen beiden Verbindungen:

$\text{SCl}$	$\text{SCl}$
Farbe: gelb	granatroth
Consistenz: ölarig	dünflüssig
Spec. Gewicht: 1,687	1,620
Spec. Gew. in Gasform: 4,7	3,67 (nach der Rechnung 3,549)
Kochpunkt: $138^{\circ}$	$64^{\circ}$ .

Dafs die höhere Chlorverbindung, fügt Dumas hinzu, nicht eine Auflösung von Chlorgas in Chlorschwefel sei, wie Rose vermuthete, geht aus ihrem Kochpunkt hervor, welcher während der ganzen Destillation sich nicht verändert, so wie aus dem Umstand, dafs die Verbindung nicht die blaue Farbe einer Lösung von Indigblau zerstört. Dieser letztere Beweis ist jedoch von keinem Gewicht, da durch Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel schweflige Säure auf demselben Punkt entsteht, wo Chlor frei werden sollte.

Rose \*\*) hat eine Verbindung beschrieben, die entsteht, wenn Chlorschwefel,  $\text{SCl}$ , so lange einem Strom von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, als sich noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt.

Chlorschwefel mit Phosphorwasserstoff.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 204.

\*\*) Poggend. Annal. XXIV. 303.

Der Chlorschwefel wird dadurch in ein zähes, gelbliches Liquidum, von grösserer Consistenz als Zuckersyrup, verwandelt. Von Wasser wird es allmählig zersetzt in Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, der sich als weisses Mehl absetzt. Bei der Bildung dieser Verbindung vertauscht der Wasserstoff des Gases seinen Phosphor mit Chlor, setzt ersteren in der Verbindung ab und entweicht mit Chlor; die Zersetzung ist beendigt, wenn 1 At. Phosphorwasserstoff von 5 At. Chlorschwefel zersetzt ist, wovon 3 ihr Chlor gegen Phosphor austauschen, und die zwei anderen mit einer neugebildeten Verbindung von Schwefelphosphor unverändert zurückbleiben. Die Verbindung war nicht schwer zu analysiren, da sie von Salpetersäure leicht zersetzt wird. Sie gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	28,30	26,91
Phosphor	10,77	11,93
Schwefel	60,93	61,16.

Die Rechnung gründet sich auf die Annäherung des Resultats zu  $2\text{Cl} + 2\text{P} + 5\text{S}$ , wonach die Formel berechnet ist. Dies gibt  $\text{S-Cl} + \text{P-S}^3$ . Dieser Körper darf nicht mit der von Serullas entdeckten (Jahresb. 1831, p. 67.), aus denselben 3 Elementen bestehenden Verbindung verwechselt werden.

Phosphor mit  
Chlor und  
Wasserstoff.

Hiermit zusammenhängend hat Rose gezeigt, dass, wenn Phosphorwasserstoff mit Chlorphosphor in Berührung gebracht wird, sich allmählig der Wasserstoff mit Chlor verbindet und die Quantität des Phosphors im Chlorphosphor zunimmt, bis sich zuletzt Phosphor in Gestalt eines gelben, im Sonnenlicht roth werdenden Pulvers daraus niederschlägt.

Jod,  
dessen  
Bleichkraft.

Das Vermögen des Jods, Pflanzenfarben zu bleichen, ist bald bejaht, bald bestritten worden. Es

ist dies von Neuem der Gegenstand einer Untersuchung von A. Connel \*) und R. Brandes gewesen, und es hat sich erwiesen, daß eine Lösung von Jod in Wasser unächte Pflanzenfarben bleicht, wenn deren Quantität sehr geringe ist und die Einwirkung hinreichend lange fortgesetzt wird.

Wenn man, nach Morin's Angabe \*\*), Leinenfasern so lange der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk aussetzt, bis sie allen Zusammenhang verloren haben, und sie alsdann der trocknen Destillation unterwirft, bei einer Temperatur, die noch nicht zum vollen Glühen geht, so entwickelt sich ein Gas, dessen halbes Volumen aus Kohlensäure, und die andere Hälfte aus einem Gemengé von Kohlenoxydgas und einem Kohlenwasserstoffgase bestehen soll, dessen letzteren Quantität sich im Verlaufe der Operation im Verhältniß zur Menge des Kohlenoxydgases beständig vermehren soll. Dieses Gas soll das neue Kohlenwasserstoffgas sein. Nach einer Menge von Analysen ist es so zusammengesetzt, daß der Wasserstoff darin mit  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Kohlenstoff, als in dem niedrigsten Kohlenwasserstoff, oder mit  $\frac{3}{4}$  so viel als im ölbildenden Gas verbunden ist. Demnach wäre seine Zusammensetzungsformel  $C^3H^4$ . Dieses Gas hat, nach Morin, zwei sehr sonderbare Eigenschaften, die, wenn sie richtig beobachtet wären, worüber man sich vorläufig alles Urtheils enthalten muß, alle Aufmerksamkeit verdienen. Die eine dieser Eigenschaften soll sein, daß dieses Gas, wenn es bis zum Glühen erhitzt wird, sein Volumen verdoppele, ohne Absetzung von Kohle, so daß, wenn vor dem Glühen das Volu-

Kohlenstoff,  
neuer Koh-  
lenwasser-  
stoff.

\*) Annalen der Pharmacie, III. 313. 317 Note.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 311.



men des Gases halb so groß ist, als das des darin enthaltenen Wasserstoffs, es nachher gleich damit wird. Dieser Versuch soll ganz leicht ausführbar sein, wenn das Gas in einer gebogenen Eprouvete durch Erhitzung des gebogenen Theiles bis zum Glühen erhitzt wird. Wenn bei der Darstellung dieses Gases durch Destillation die Masse zum Glühen kommt, so bekommt man das Gas nur oder fast nur in seinem ausgedehnten Zustand. Die andere, nicht weniger sonderbare Eigenschaft ist, daß es von Chlorgas nicht condensirt wird, sondern sein Volumen unverändert behält, wiewohl sich dabei ein ölartiges Product bildet, welches Morin für einen Chlorkohlenstoff erklärt, dadurch entstanden, daß das Chlor nur Kohlenstoff, und zwar gerade so viel weggenommen habe, als erforderlich ist, um das Gas auf das niedrigste Kohlenwasserstoffgas,  $\text{CH}^2$ , zurückzuführen, wobei noch der andere sonderbare Umstand hinzutritt, daß dieses zurückbleibende Kohlenwasserstoffgas im Minimum in ausgedehntem und in nicht ausgedehntem Zustand erhalten werden kann, je nachdem das Gas vorher das eine oder das andere war. Bei all dem erklärt doch Morin am Schlusse seiner Arbeit, daß er die Existenz dieses Gases nicht eher als bestätigt betrachten werde, als bis es erneuerten Untersuchungen unterworfen worden sei, was wir ihm gern zugestehen.

Sauerstoff-  
säuren.  
Schwefel-  
säure, neue  
Bereitungs-  
art.

Peregrine Phillips \*) hat eine neue Bereitungsmethode der Schwefelsäure angegeben, die auch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Er leitet nämlich ein Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefligsaurem Gas, letzteres gebildet durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies,

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 610.

durch glühende Röhren von Platin oder Porzellan, welche Platinschwamm oder Stückchen von feinem Platindrath enthalten. Von da wird das Gas in mit Quarzstücken gefüllte Bleicisternen geleitet, welche erstere durch darauf tropfendes Wasser beständig naß erhalten werden, so daß dadurch die gebildete Schwefelsäure condensirt wird. Um nicht unnöthig viel Wasser anzuwenden, wird das am Boden der Cisterne angesammelte Wasser von Neuem zum Auftropfen angewendet. Diese Angabe ist von Magnus bestätigt worden, welcher fand, daß beim Hindurchleiten eines Gemenges von schwefligsaurem Gas und atmosphärischer Luft durch eine glühende Glasröhre, die Platinschwamm enthielt, das schwefligsaure Gas fast vollständig in Schwefelsäure verwandelt wurde. Als statt des Platins Glasstücke in die Röhre gelegt wurden, bildete sich ebenfalls etwas Schwefelsäure, was selbst dann der Fall war, als das Gas durch eine leere glühende Röhre geleitet wurde; jedoch war im letzteren Falle die Menge höchst unbedeutend. Vermittelst Platinschwamm hat Döbereiner \*) ein Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas zu rauchender Schwefelsäure condensirt.

Hefs \*\*) hat die von C. G. Gmelin gemachte Bemerkung, daß man bei der Destillation von gewöhnlicher Schwefelsäure zuletzt zuweilen eine gewisse Menge wasserfreier Säure erhalte, bestätigt gefunden.

Wasserfreie  
Schwefel-  
säure.

Bekanntlich ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die Phosphorsäure mit einem bestimmten Wassergehalt zu bekommen. Brandes \*\*\*) hat nun den

Phosphor-  
säure, ihr  
Wasserge-  
halt.

\*) Poggend. Annal. XXIV. 609.

\*\*) A. a. O. pag. 652.

\*\*\*) Annalen der Pharmacie, III. 330.

Wassergehalt von den Krystallen untersucht, die sich bei niedriger Temperatur in einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure bilden. Er nahm hiernach 2,745 Grm. solcher Krystalle, übersättigte sie mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, und erhielt durch Fällung mit Chlorcalcium 4,337 Grm. phosphorsauren Kalk. Da Brandes unrichtigerweise diesen Niederschlag für  $\text{Ca}^{\circ}\text{P}$  hielt, so berechnete er auch ein fehlerhaftes Resultat daraus, welches die Formel  $\text{H}^{\circ}\text{P}$  gibt. Es ist aber bekannt, dass Ammoniak den phosphorsauren Kalk nie weiter als bis zur Bildung eines Salzes zersetzt, dessen Zusammensetzung durch  $\text{Ca}^{\circ}\text{P}^{\circ}$  ausgedrückt werden kann, oder desselben, welches in den Knochen enthalten ist. Dieses Salz enthält 48,45 p. c. Phosphorsäure. Berechnet man hiernach Brandes's Versuch, so bestehen die Krystalle aus 76,549 p. c. Phosphorsäure und 24,451 p. c. Wasser, was nahe mit dem Verhältniss übereinkommt, dass die Säure 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält,  $=\text{H}^{\circ}\text{P}^2$ .

Kohlensäure,  
Messung ihrer  
Menge in der  
Luft.

Es ist, im Allgemeinen schwierig, mit einiger Genauigkeit den Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen; denn er ist so gering, dass er, selbst bei Anwendung von grösseren Gefässen, in der quantitativen Bestimmung ein Minimum bleibt. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Brunner \*) einen Apparat angewendet, der sich auf dasselbe Prinzip gründet, wie der, den er zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft angewendet hat (Jahresb. 1832, p. 67.). Es ist ein mit Wasser gefülltes Gefäss von bekanntem Raum-Inhalt, aus dem man das Wasser aus-

\*) Poggend. Annal. XXIV. 569.

ausfließen läßt, während man die hineintretende Luft vorher durch Kalkhydrat gehen läßt. Die Anwendung dieser Methode hat indessen keine andere Resultate gegeben, als wie sie schon von Th. de Saussure erhalten worden sind.

Rose \*) hat die krystallisirte Verbindung zwischen Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff analysirt, und sie aus 79 Th. Jodwasserstoffsäure und 21 Th. Phosphorwasserstoff zusammengesetzt gefunden, was einem Atom von jedem entspricht,  $\text{PH}^3 + \text{IH}$ .

*Wasser-  
stoffsäuren.  
Jodwasser-  
stoffsäure u.  
Phosphor-  
wasserstoff.*

Geiger und Hesse \*\*) haben zu zeigen gesucht, daß die beste Bereitungsart einer zu medicinischem Behuf bestimmten verdünnten Blausäure die sei, daß man 3 Atomgewichte Schwefelsäure mit 1 Atomgewicht Cyaneisenkalium und der hinreichenden Menge Wassers in einem, aus einer Lösung von Chlorcalcium bestehenden Wasserbade destillirt. Die Säure wird in einer Vorlage aufgefangen, welche Wasser enthält, welches, zu dem in der Retorte angewendeten gerechnet, den Verdünnungsgrad der Blausäure bestimmt. Die Destillation geht zur Trockne. Die erhaltene Säure zersetzt sich nicht von selbst.

*Cyanwasser-  
stoffsäure,  
Bereitung.*

Pelouze \*\*\*) hat die Producte untersucht, welche durch Zersetzung der Blausäure, sowohl in Folge der Einwirkung anderer Säuren, als der von Wasser und Salzbasen, hervorgebracht werden. — Eine Lösung von 1 Atom Cyanwasserstoffsäure in 4 At. Wasser hat mit ameisensaurem Ammoniak völlig gleiche elementare Zusammensetzung, wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist,  $\text{CNH} + 4\text{H}$  für er-

*Cyanwasser-  
stoffsäure,  
Umwandlung  
in Ameisen-  
säure und  
Ammoniak.*

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 154.

\*\*) Annalen der Pharmacie. III. 318.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 395.

stere, und  $\text{CHO}^2 + \text{NH}^2 + \text{H}$  für letzteres. Es läßt sich daraus erwarten, daß bei der gemeinschaftlichen Einwirkung mit Wasser Säuren Ammoniak beibringen und Ameisensäure abscheiden, Alkalien gegen Ameisensäure bilden und Ammoniak abscheiden würden. In der That, wird concentrirte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, so kann man durch Destillation Ameisensäure abscheiden, und die stärkere Säure hat Ammoniaksalz gebildet, welches gewöhnlich verursacht, daß nach einiger Zeit das ganze Gemisch starrt. Kocht man eine concentrirte Auflösung Cyankalium in einer Retorte; so erhält man als stillat Wasser und Ammoniak, und in der Retorte bleibt ameisensaures Kali zurück; die Masse wird indessen mehrere Male mit Wasser versetzt und stillirt werden, wenn die Umwandlung in ameisensaures Kali und Ammoniak vollständig werden soll. Bei Ausschluss der Luft kann Cyankalium ohne Veränderung geglüht werden; wird es aber mit Kaliumdrat vermischt und bei gelinder Hitze geschmolzen, so erhält man Ammoniak und ameisensaures Kali, und wird letzteres von einer noch höheren Temperatur zersetzt, so erhält man kohlen-saures Kali und Wasserstoffgas. Ameisensaures Ammoniak dagesse läßt sich in Blausäure und Wasser verwandeln. Erhitzt man das krystallisirte Salz in einem kleinen stillirapparat, in einem Bad von Quecksilber, so findet man, daß das Salz bei  $+120^\circ$  schmilzt, es bei  $+140^\circ$  ein wenig Ammoniak verliert, daß es zwischen  $180^\circ$  und  $200^\circ$  gänzlich abdestillirt, verwandelt in Cyanwasserstoffsäure und Wasser, wovon letzteres nicht ganz das halbe Gewicht ausmacht.

Gleichzeitig mit Pelouze hat auch Geiger die Bildung von ameisensaurem Kali bei der Verdunstung einer Lösung von Cyankalium beobachtet. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Liebig und Wöhler \*) haben den orangefarbenen Körper analysirt, der sich bildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Cyangas in Alkohol leitet. Nach ihrer Analyse besteht er aus Schwefel 50,04, Cyan 41,11, Wasserstoff 3,54, Sauerstoff 5,31, was sich auf 6 At. Cyan, 6 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Wasser, oder auf 6. At. Schwefelcyan, 12 At. Wasserstoff und 1 At. Wasser reducirt. Bekanntlich läßt er sich mit Kali verbinden, und aus dieser Verbindung durch Säuren wieder unzersetzt abscheiden.

Cyanschwe-  
felwasser-  
stoffsäure.

Becquerel \*\*) hat eine Methode beschrieben, Metalloxyde krystallisirt zu erhalten, die Aufmerksamkeit verdient. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Kalihydrats, im Schmelzen verschiedene Oxyde aufzulösen und sich alsdann zu Superoxyd zu oxydiren; beim Erkalten schießt ein Theil des aufgelösten Oxyds in Krystallen an. Wird alsdann Wasser aufgegossen, so löst sich das Kali unter Entwicklung von Sauerstoffgas und mit Zurücklassung des Oxyds auf, von welchem letzteren ein großer Theil unkrystallisirt sein kann, woraus sich aber die Krystalle leicht anslesen lassen. Nach Becquerel ist hierzu nur durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat anwendbar; nimmt man gewöhnliches, d. h. solches, welches schwefelsaures und kohlensaures Kali enthält, so bekommt man kaum Spuren von Krystallen. Das Schmelzen geschieht in einem Silbertiegel.

Metalle.  
Die Oxyde  
einiger Me-  
talle krystalli-  
sirt zu erhal-  
ten.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 167.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 101.

Am besten gelingt die Krystallisation mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd. Mit Nickel- und mit Eisenoxyd gelingt es nicht, wiewohl diese Oxyde beim Schmelzen aufgelöst werden. Auch geht es nicht mit den Oxyden solcher Metalle, die Säuren bilden, wie z. B. Mangan.

**Kupferoxyd.**

Um Kupferoxyd krystallisirt zu erhalten, schmilzt man 1 Th. davon mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat, und erhitzt das Gemische einige Minuten lang bis zum anfangenden Glühen, worauf man den Tiegel erkalten läßt. Je langsamer letzteres geschieht, um so größer werden die Krystalle, so daß man sie selbst einige Millimeter lang erhalten kann. Sie sind regelmäßige Tetraëder und von lebhaftem Metallglanz. — Ich kann hier bemerken, daß mir Wöhler vor mehreren Jahren dunkelblaue, metallisch-glänzende Krystalle von Schwefelkupfer,  $\text{CuS}^2$ , schickte, die er auf analoge Art durch Schmelzen von Schwefeleber mit Kupferoxyd (oder Kupferfeilspähnen?) erhalten hatte. Es ist mir nicht bekannt, daß er darüber etwas publicirt habe. — Ob in diesen Fällen die Form der Krystalle dem reinen Oxyd oder reinen Schwefelmetall angehöre, kann nur durch Vergleichung mit Krystallen der unzweifelhaft reinen Substanz entschieden werden; denn es wäre denkbar, daß das Oxyd mit dem Alkali eine Verbindung bildete, aus welcher letzteres, ohne sichtbare Veränderung des äußeren Ansehens der Krystalle, durch Wasser ausziehbar wäre \*). Durch zu starkes, und

**Kupferoxyd-  
dul.**

---

\*) Diese Ansicht möchte wenigstens für das hier erwähnte, krystallisirte Schwefelkupfer die richtige sein; denn diese Krystalle schienen Schwefelkalium so gebunden zu enthalten, daß es nicht einmal durch Wasser ausziehbar war. Nachdem sie mit Wasser abgewaschen waren, bewirkte darauf gegossene

besonders anhaltendes Glühen wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, welches man dabei in kleinen und ziegelrothen Krystallen erhält.

Bleioxyd; statt des Kupferoxyds angewendet, Bleioxyd.  
gibt quadratische Tafeln und kleine Würfel, die gewöhnliche Form dieses Oxyds, wenn nicht die Hitze zu lange fortgesetzt wird. Im entgegengesetzten Fall erhält man braunes Superoxyd, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln von brauner Farbe und mit gelbli-chem Reflex.

Das Kobaltsuperoxyd erhält man in quadrati- Kobaltoxyd  
schen Tafeln, und das Zinkoxyd in schmutzig gelben n. Zinkoxyd.  
Nadeln.

H. Rose \*) hat seine Untersuchungen über die Darstellung  
Wirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Lö- von Phos-  
sungen von Metallsalzen erneuert, worüber Buff phormetallen.  
(Jahresb. 1831, p. 63. und 116.) und Landgrebe Phosphor-  
(Jahresb. 1830, p. 102., 1831, p. 112., und 1832, kupfer.  
p. 139.) eine andere Meinung ausgesprochen hatten. Die Schlusresultate, zu denen er gelangt ist, sind folgende: Salpetersaures Silberoxyd wird in der Art zersetzt, daß sowohl der Phosphor als der Wasserstoff auf Kosten des Silberoxyds oxydirt werden, und daß das dabei erhaltene Silber völlig frei ist von jeder Phosphorverbindung. Aber in Betreff des Niederschlages, der durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Phosphorwasserstoffgas erhalten wird, so findet Rose, daß er seine eignen Angaben zu berichtigen habe. Dieser Niederschlag ist schwarz und wird beim Erhitzen, selbst wenn jede Oxyda-

---

Salzsäure eine starke, aber nur momentane Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, ohne daß sie dabei im Mindesten ihr Ansehen und ihren Glanz veränderten. W.

\*) Poggend. Annalen, XXIV, 318.



tion des Phosphors verhindert ist, roth wie reines metallisches Kupfer; er hat keine Aehnlichkeit mit den auf andere Weise gebildeten Phosphorverbindungen. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie reines Kupfer, ohne die bei den Phosphormetallen gewöhnliche, eigenthümliche Färbung der Flamme zu zeigen. Darum hielt Rose diesen Niederschlag früher blofs für fein vertheiltes Kupfer, welches beim Erhitzen zusammensintere und sein gewöhnliches Ansehen bekäme. Bei der neuen Untersuchung dagegen ergab es sich, dafs er ein wirkliches Phosphorkupfer war. Dasselbe hat folgende Eigenschaften: es ist schwarz, wird aber bei ganz gelindem Erhitzen metallglänzend und kupferroth; von Salzsäure wird es nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Entwicklung von schwefliger Säure auf. Von Salpetersäure wird es, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst. Nach der Analyse besteht es aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor,  $\text{Cu}^3\text{P}^2$ ; es enthielt aber stets etwas überschüssiges Kupfer, so dafs statt 75,16 p. c. Kupfer, die der Rechnung nach erhalten werden mußten,  $75\frac{1}{2}$  bis 77 p. c. erhalten wurden, während sich, der Angabe von Buff entgegen, in der Flüssigkeit, woraus es gefällt war, stets eine entsprechende Menge in Phosphorsäure verwandelten Phosphors fand. Wurde zur Zersetzung des Kupfersalzes selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welches oft viel abgedunsteten Phosphor enthält, angewendet, so enthielt der Niederschlag noch mehr überschüssiges Kupfer (gegen 80 p. c.) und die Flüssigkeit in demselben Verhältniß mehr Phosphorsäure. Schon früher hat Rose ein ganz gleich zusammengesetztes Phosphorkupfer beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Kupferchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt. Es

hat eine graue Metallfarbe, welche es in der strengsten Hitze nicht verändert, und färbt vor'm Löthrohr die Flamme grün. Es sind dieß also zwei isomerische Verbindungen, neue Beispiele von der Neigung des Phosphors, ähnliche entsprechende Verbindungen wie die beiden Phosphorsäuren hervorzubringen. Außerdem hat Rose früher noch ein anderes Phosphorkupfer beschrieben, nämlich  $\text{Cu}^3\text{P}$ , welches durch Zersetzung von Kupferchlorür mit Phosphorwasserstoffgas entsteht. In dieses wird alles übrige Phosphorkupfer verwandelt, wenn es so lange in einem Strom von Wasserstoffgas weiß geglüht wird, als dieser noch Phosphor mit sich wegführt; die Verbindung schmilzt dabei zu einem grünen Metallklumpen. Noch ein anderes Phosphorkupfer wurde erhalten, als phosphorsaures Kupferoxyd,  $\text{Cu}^2\text{P}$ , über der Spirituslampe in einer Glaskugel so lange in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, aber zuletzt schwarzgrau und krystallisirt. Es enthielt, entsprechend der Zusammensetzung des Salzes, eine gleiche Atomenanzahl von jedem Element,  $\text{CuP}$ .

Eine Lösung eines Bleisalzes wird nur langsam Phosphorblei von Phosphorwasserstoffgas gefällt; der Niederschlag ist braun, und wird vor der Löthrohrflamme, ohne Phosphor-Verlust, in das krystallisirte basische Salz verwandelt. Chlorblei, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, gibt Phosphor, Salzsäure und Blei.

Ein Strom von Phosphorwasserstoffgas, durch eine Lösung von Zinnchlorid geleitet, fällt dieselbe nicht. Läßt man aber das wasserfreie Chlorid Phosphorwasserstoffgas absorbiren (wovon weiter unten), und behandelt dann diese Verbindung mit Wasser, so lösen sich Zinnchlorür und Salzsäure in der Flüs-

Phosphor-  
zinn.

sigkeit auf, und es scheidet sich ein gelbes Phosphorzinn ab. Das Zinn hat wenig Verwandtschaft zum Phosphor. Wird die gelbe Verbindung in Wasserstoffgas erhitzt, so dunstet der Phosphor ab und das Zinn bleibt geschmolzen zurück. Es enthält  $55\frac{1}{2}$  p. c. Zinn,  $= \text{Sn P}^3$ . Wird das niedrigste Schwefelzinn in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so erhält man reducirtes Zinn, Phosphor und Schwefelwasserstoffgas.

#### Phosphorkobalt.

Wird Chlorkobalt in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so findet die gegenseitige Zersetzung leicht statt, und man erhält eine graue in Salzsäure unlösliche, in Salpetersäure leicht lösliche Verbindung, die  $\text{Co}^3\text{P}^2$  ist. Wird dagegen basisches phosphorsaures Kobaltoxyd \*),  $\text{Co}^3\text{P}$ , in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich mit grosser Leichtigkeit Phosphorkobalt, welches schwarz, pulverförmig ist, vor dem Löthrohr keine Phosphorflamme gibt, und dieselbe Zusammensetzung hat.

#### Phosphornickel.

Phosphornickel wird auf beiden Wegen, wie das Phosphorkobalt, erhalten, dem es im Aeusseren völlig gleich ist.

#### Phosphoreisen.

Phosphoreisen bildete sich mit besonderer Leichtigkeit, als ein ganz reiner Schwefelkies in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wurde, bei einer Temperatur, die für sich noch keinen Schwefel aus dem Kies ausgetrieben haben würde. Dieses Phosphoreisen war pulverförmig, in Salzsäure un-

---

\*) Nach Rose soll sich dieses Salz bilden, wenn Chlorkobalt mit einer Auflösung von neutralem phosphorsaurem Natron gefällt wird; er führt aber nicht an, untersucht zu haben, daß dem so ist, oder ob die ungleichen isomerischen Modificationen auch hier, wie beim Silbersalz, auf die Neutralität des Niederschlags Einfluß haben.

löslich, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser. Es war  $\text{Fe}^3\text{P}^2$ , vielleicht eine Verbindung von zweien, oder  $\text{FeP} + \text{FeP}^2$ .

Beim Erhitzen von wasserfreiem Chlorchrom in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas wurde Salzsäure und Phosphorchrom erhalten. Die Temperatur mußte aber hier höher sein, als bei den vorbergehenden, weshalb sich in Folge der Zersetzung von überschüssigem Gas etwas freier Phosphor absetzt. Das so erhaltene Phosphorchrom ist schwarz, färbt die Löthrohrflamme, ist unlöslich in Salzsäure, und fast auch unlöslich in Salpetersäure und Königswasser. Es besteht aus einer gleichen Atomen-Anzahl,  $\text{CrP}$ .

Phosphor-  
chrom.

Von Chlorzink und Chlormangan, wenn man sie in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, erhält man ebenfalls, wiewohl sehr schwer, die Phosphorverbindungen dieser Metalle; sie sind pulverförmig, schwarz, etwas metallisch-glänzend, unlöslich in Salzsäure, und geben vor dem Löthrohr eine von Phosphor gefärbte Flamme.

Phosphor-  
Zink und  
-Mangan.

Wird Quecksilberchlorid in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, und man erhält ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Wird dieses nachher für sich rasch erhitzt, so entweicht Phosphor und es bleibt Quecksilber zurück.

Phosphor-  
quecksilber.

Schwefelwismuth und Schwefelantimon, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, werden zu Metall reducirt. Das Antimon destillirt dabei, in dem Maasse als es frei wird, bei einer weit unter seinem gewöhnlichen Kochpunkt liegenden Hitze ab.

Liebig \*) hat gezeigt, daß, wenn man bei der *Alkali-* und

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 306.

**Erden-Metalle.**  
**Kali, Kausticirung.**

Bereitung von kaustischem Kali zu wenig Wasser nimmt, z. B. 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali, diese Lösung nicht kaustisch wird, so kann man sie auch mit Kalkhydrat kochen mag, und dann umgekehrt eine concentrirte Lösung von Kalihydrat durch Kochen mit kohlensaurem Kalk kohlensaure wird. 10 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali ist das beste Verhältniß.

**Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoff.**

Rose \*) leitete Phosphorwasserstoffgas über Schwefelkalium, welches entsteht, wenn schwefelhaltiges Kali bei erhöhter Temperatur durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird. Es bildete sich Schwefelwasserstoffgas, während Phosphor aufgenommen wurde. Das Schwefelkalium war zuletzt in eine weiße, ungeschmolzene Salzmasse verwandelt. Sie löste sich im Wasser, wobei sich Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure bildeten. Diese Substanz enthielt zwischen  $41\frac{1}{2}$  und 43 p. c. Kalium, und zwischen 41,6 und 45 p. c. Schwefel. Aus diesen Zahlen schließt Rose, daß sie ein Schwefelsalz von Phosphor sei. Sie nähern sich sehr dem Verhältniß von 2 At. Kalium, 5 At. Schwefel und 1 At. Phosphor,  $K^2P$ ; aber schwerlich möchte hier eine andere Zusammensetzung als  $KP + KS^2$ , oder 1 At. Phosphorkalium und 1 At. gewöhnlicher Kaliumbeiz zu vermuthen sein, was noch ferner bestärkt wird durch die Eigenschaft der Verbindung, beim Auflösen in Wasser Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zu bilden, eine Eigenschaft, die einem Schwefelsalz vom Phosphor nicht zukommen kann, wohl aber dem Phosphorkalium.

**Schwefelna-**

Nach einer Analyse von Boudet \*\*) besteht

\*) Poggend, Annalen, XXIV. 313

\*\*) Journ. de Pharm. XVIII. 62,

das krystallisirte Schwefelnatrium aus 32,825 Schwefelnatrium und 67,175 Wasser, oder  $\text{NaH}^{\circ}$ . Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es 4 Atome Wasser, aber nicht mehr, wie lange man auch das Trocknen fortsetzen mag. trium mit  
Krystallwas-  
ser.

Liebig und Wöhler \*) haben eine neue Bereitungsart des Hydrats vom Bariumsuperoxyd angegeben. Man erhitzt kaustische Baryterde in einem Platintiegel bis kaum zum Glühen, und streut alsdann in kleinen Antheilen chloresaures Kali darauf. Die Erde oxydirt sich alsdann unter Feuererscheinung auf Kosten des Salzes. Nach dem Erkalten zieht man das Chlorkalium mit Wasser aus. Es bleibt das Superoxydhydrat zurück, welches sich an der Luft, aber nicht in der Wärme trocknen läßt. Nach einer approximativen Analyse enthält es 6 Atome Wasser. Bariumsuper-  
oxyd.

v. Kobell \*\*) hat gefunden, daß die Beryllerde nicht von kohlensaurem Kalk gefällt wird; er nimmt an, daß alle Oxyde, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, die Eigenschaft haben gefällt zu werden, daß dagegen diejenigen, die nur 1 Atom enthalten, nicht gefällt werden. Bisber nahm man an, die Beryllerde bestehe aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, aus dem Grunde, weil sie der Thonerde, welche diese Zusammensetzung hat, in ihren Verbindungsverhältnissen mit der Kieselerde folgt, die für eine Basis mit 1 At. Sauerstoff weniger gewöhnlich sind, wie z. B. der relative Sauerstoffgehalt  $= 1 : 4$ . Inzwischen da diese Verhältnisse zu mehr als bloßen Vermuthungen unzureichend sind, so ist es nützlich, alle Beryllerde,  
ihre Zusam-  
mensetzung.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 172.

\*\*) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 191.

Umstände zu sammeln, aus denen ein mehr sicheres Endresultat gezogen werden kann.

Thonerde-  
Hydrat.

v. B o n s d o r f f \*) gibt folgende interessante Darstellung des Thonerdehydrats an: Man löst frisch gefälltes und ausgewaschenes Thonerdehydrat in einer Lösung von kaustischem Kali auf und filtrirt, wenn nach starkem Umschütteln ein Theil der zugesetzten Thonerde ungelöst bleibt, die Auflösung sogleich in eine andere Flasche, die man verkorkt und hinstellt. Nach einigen Tagen fängt das Thonerdehydrat sich auf den Wänden des Gefäßes als eine krystallinische Kruste abzusetzen an; erst nach 3 Wochen hat sie die größte Dicke erlangt. In einem offenen, aber bedeckten Gefäß erhält man mehr als in einem verkorkten; aber das Abgesetzte wird dann nicht so deutlich krystallisirt, sondern bildet warzenförmige Gestalten, ähnlich dem unter dem Namen Gibbsit bekannten fossilen Hydrat. Nach Abgießung der Flüssigkeit kann man das Hydrat mit Wasser abwaschen, und nach dem Trocknen vom Glase ablösen. Die Krystalle sind zu klein, um der Form nach bestimmbar zu sein, zeigen aber deutlich pyramidale Endspitzen. Sie sind weiß, nur wenig durchscheinend. Bei  $+100^{\circ}$  verlieren sie nichts an Gewicht, aber beim Glühen geben sie, ohne Formveränderung, 0,3465 Wasser. Sie bestehen also aus  $\text{AlH}^3$ . Die Thonerde befindet sich in diesem Hydrat in einer schwerer löslichen Modification, als in dem gewöhnlichen gallertartigen Hydrat, und von Säuren wird es nur, unter den Bedingungen, wie ge- glühte Thonerde, aufgelöst. Wahrscheinlich ist die Ursache der Absetzung aus der Auflösung die, daß

---

\*) Privatim mitgetheilt.

es aus der löslichen in die schwerlösliche isomerische Modification übergeht.

Wöhler\*) hat gezeigt, daß die arsenige Säure die Eigenschaft besitzt, dimorph zu sein, d. h. in zwei mit einander nicht vereinbaren Formen zu krystallisiren. Er hat eine krystallisirte arsenige Säure beschrieben, die sich in einem Kobalt-Röstofen sublimirt hatte, und deren Krystallform nicht auf eine Form des regulären Systems zurückführbar war, wozu bekanntlich die gewöhnliche octaëdrisch krystallisirte Säure gehört. Ihre Krystalle, meist eine Linie lang, waren farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, und besaßen einen ausgezeichneten Perlmutterglanz, der ihnen, bei ihrer dünnen tafelförmigen Gestalt, ganz das Ansehen von dünnen Stilbit-Krystallen gab. Sie waren, wie Gyps, biegsam, und nach der Richtung ihrer Hauptfläche leicht spaltbar. Sie hatten im Uebrigen alle Eigenschaften der arsenigen Säure, und gaben bei der Sublimation Octaëder, ohne daß es glückte, sie wieder in der vorigen, zum prismatischen System gehörenden Form zu erhalten. Nach einer von Mitscherlich gemachten Messung ist diese neue Form isomorph mit der des Antimonoxyds, wodurch der in der Mineralogie längst bekannte Umstand erklärt wird, daß sich Antimon und Arsenik sehr oft Atom für Atom einander ersetzen, ohne Veränderung der Form der Verbindungen. Auf der anderen Seite zeigt Wöhler, daß auch das Antimonoxyd in zweierlei Formen krystallisiren könne. Läßt man vollkommen arsenikfreies Antimon an der Luft verbrennen, so daß das sich bildende, bei dieser Temperatur flüchtige Oxyd sich um das verbrennende Metall krystallisirt absetzen

*Electronegative Metalle.*  
Arsenige Säure ist dimorph.

Antimonoxyd, ebenfalls dimorph.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 201.



kann, so findet man auf den längeren prismatischen Krystallen kleine, glänzende, reguläre Octaëder, die ebenfalls dasselbe Oxyd sind.

Antimon von  
Arsenik zu  
befreien.

Ich erwähnte im vorigen Jahresbericht, p. 98, der Angabe von Herberger und Buchner, daß die Antimondämpfe, ähnlich dem Arsenik, knoblauchartig riechen sollen, was ich nicht bestätigt fand. Auch andere Chemiker sind nun darin übereinstimmend, und es sind nun von Pfaff \*), Martius \*\*) und Wöhler \*\*\*) Methoden angegeben worden, um das Antimon vollkommen arsenikfrei zu erhalten. Sie gehen alle darauf hinaus, das Antimon in oxydirtem Zustande auf trockenem Wege mit kohlensaurem Alkali zu behandeln, wodurch die arsenige Säure vollkommen ausgezogen wird, und Antimonoxyd oder antimonige Säure in Gestalt einer in kaltem Wasser unlöslichen Verbindung mit Kali zurückbleibt, die man alsdann durch Schmelzen mit schwarzem Fluß oder mit kohlensaurem Kali und Oel oder Kienruß reducirt. Man erhält einen Regulus von Antimon, welcher beim Verbrennen im Geringsten nicht mehr nach Arsenik riecht. Die wohlfeilste Methode besteht darin, daß man entweder Schwefelantimon mit hinreichend viel Salpeter und einem Zusatz von kohlensaurem Kali detonirt, oder daß man Schwefelantimon röstet, alsdann mit Pottasche schmilzt, und in beiden Fällen nachher die Masse mit Wasser auslaugt.

Tellur, sein  
Atomgewicht  
u. spec. Gew.

Bei Fortsetzung der ausführlichen Arbeit über das Tellur, die ich im vorigen Jahresbericht, p. 101,

\*) Pharm. Centralblatt, III. 665.

\*\*) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorologie, VI. 253.

\*\*\*) Tidskrift för Läkare och Pharmaceuter, Dec. 1832 p. 40., und Poggend. Annalen, XXVII. 628.

ankündigte, und wo ich daraus das, was seine Darstellung und Reinigung betrifft, mittheilte, haben sich bisher unbekannt gewesene Verhältnisse bei diesem Metall herausgestellt. Einen Theil davon habe ich in einer Abhandlung beschrieben, die der königl. Akademie in ihrer Versammlung am 12. Sept. 1832 mitgetheilt wurde \*).

Was das specifische Gewicht dieses Metalles betrifft, so habe ich es höher gefunden, als irgend einer meiner Vorgänger. Der Grund hiervon ist, daß das Tellur sich beim Erkalten sehr stark zusammenzieht, und daß, bei schneller Erkaltung, die Oberfläche stark genug bleibt, den atmosphärischen Druck zu ertragen; dadurch bilden sich inwendig an mehreren Stellen luftleere Höhlungen, welche erst an den Tag kommen, wenn man den Regulus zerschlägt. Diese Eigenschaft hat es mit dem Selen gemein. Läßt man das Metall langsam erkalten, so durchbricht die Luft gewöhnlich die obere Fläche, und man erhält eine große Höhlung in der Mitte, ringsum welche man Theile ohne Höhlungen abbrechen kann. Die Mittelzahl aus fünf Wägungen, von deren Resultaten das kleinste 6,2324 und das größte 6,2578 war, betrug 6,2445. Indefs ist wahrscheinlich das höchste Resultat das richtigste.

Als zu der Bestimmung, wie viel Sauerstoff dieses Metall bei Auflösung in Salpetersäure aufnehme, reines Tellur angewandt wurde, ergab sich bei drei Versuchen das Atomgewicht = 801,74, 801,786 und

---

\*) Dieser Aufsatz findet sich nicht in den Abhandlungen der Akademie für 1832, worin schon nicht weniger als fünf Abhandlungen chemischen Inhalts aufgenommen waren, und also für Abhandlungen aus anderen Wissenschaften Raum gelassen werden mußte.

802,838, wovon die Mittelzahl = 802,121 nur wenig abweicht von 806,42, dem Resultat eines älteren Versuchs, welchen ich aus Mangel an Material nicht wiederholen konnte, und welcher abzuweichen ausfallen mußte, da die Methoden zur Reinigung des Tellurs damals weniger gut als jetzt bekannt waren.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß das Tellur zwei Oxydationsgrade hat, *tellurige Säure*, oder das zuvor bekannte Telluroxyd, und *Tellursäure*.

Tellurige  
Säure.

Die *tellurige Säure* zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, zwei isomerische Modificationen anzunehmen, von denen die eine unter dem Einfluß einer schwach erhöhten Temperatur entsteht, die andere aber durch Einwirkung von Alkalien auf die erstere gebildet wird. Die erstere werden wir die *Modification A*, und die letztere die *Modification B* nennen \*).

Die *Modification B* bildet sich, wenn man Tellur in Salpetersäure löst, und sie findet sich in dieser Lösung so lange, als dieselbe die Eigenschaft besitzt, vom Wasser gefällt zu werden. Was niederschlägt, ist die tellurige Säure *B*; nach einer kürzeren oder längeren Zeit, besonders wenn man die Lösung erwärmt, setzt sich eine Krystallrinde ab, welche die *Modification A* ist; nun fällt Wasser keine Säure mehr. Das Abgesetzte ist sehr schwerlöslich in Salpetersäure; denn, wenn man die Säure abgießt und eindunstet, so findet man sehr wenig darin gelöst.

---

\*) Ich ziehe dies dem Gebrauche eigener Namen vor, auch dem von mir vorgeschlagenen Beisatz *para* zu dem einen Namen, und bezeichne die in Rede stehenden Modificationen, bis die Lehre von der Isomerie eine grössere Entwicklung erreicht, bloß mit den Buchstaben *A* und *B*.

löst. Die abgesetzte tellurige Säure enthält kein Wasser und keine Salpetersäure, mit Ausnahme einer geringen, in die Krystallkörner mechanisch eingeschlossenen Menge. Sie kann in einem bedeckten Tiegel ohne bemerkenswerthen Verlust geschmolzen werden. Geschmolzen, ist sie durchsichtig, dunkelgelb; nach dem Erkalten weiß und krystallinisch. Sie erhitzt sich während des Anschießens. Anfangs schmeckt sie nicht, hinterher aber metallisch. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe erst nach langer Berührung.

Die Modification *B* erhält man, wenn man tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali zusammenschmilzt, oder in kaustischem Alkali löst und durch Salpetersäure fällt, bis diese in sehr geringem Ueberschuß ist. Man erhält das Hydrat der tellurigen Säure in Gestalt eines weißen, flockigen Niederschlags, welcher auf ein Filtrum gebracht, mit eiskaltem Wasser gewaschen, und an der Luft bei einer nicht 12° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden kann. Sie schmeckt metallisch und löst sich nicht so unbedeutend in Wasser. Sowohl die tellurige Säure als ihre Lösung röthet das Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Säuren, auch in Salpetersäure, ferner in kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure treibt, in Ammoniak u. s. w. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Modification *A*, auf welche Säuren und Ammoniak keine sichtbare Wirkung ausüben, und welche von kohlensauren Alkalien nur bei fortgesetztem Sieden aufgelöst wird.

Die Modification *B* hat im wasserhaltigen Zustand eine solche Neigung zum Uebergang in den Zustand *A*, daß sie, sobald die Temperatur auf etwa 20° C. kommt, zu Körnern zusammenfällt, und sich

aus einer Pulpe eine klare Flüssigkeit mit einer geringen Menge körniger Säure am Boden bildet. Versucht man ihre Lösung in der Wärme abzukochen, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslicheren Modification *A*, und verliert die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen.

Die tellurige Säure gibt eigene Salze, von denen ich jedoch bis jetzt nur solche, welche die Modification *B* enthalten, kennen gelernt habe. Ihre Salze bilden sich in mehreren Sättigungsstufen, enthalten nämlich ein Atom Base, verbunden mit 1, 2 und 4 Atomen Säure. Die letzteren bilden sich vorzugsweise; die mit alkalischer Basis krystallisiren, und die geschmolzenen Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas, wogegen die anderen, beim Erkalten der geschmolzenen Masse, gewöhnlich ganz ausgezeichnet krystallisiren.

#### **Tellursäure.**

*Tellursäure.* Das Tellur hat auch eine höhere Säure. Diese bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser höchst unvollkommen; allein auf trockenem Wege entsteht sie, wenn tellurige Säure mit Salpeter behandelt wird. Dafs sie nicht schon früher bei Behandlung des Tellurs entdeckt wurde, kommt davon her, dafs das tellursäure Salz, welches dabei gebildet wird, theils eine unerwartete isomerische Modification darstellt, theils, wenn die Temperatur zu hoch steigt, in ein tellurigsäures verwandelt wird.

Die beste Weise, Tellursäure zu erhalten, ist folgende: Man schmilzt kohlen-saures Kali und tellurige Säure zu gleichen Theilen zusammen, löst das Salz in Wasser, setzt Kalihydrat, welches mindestens eben so viel, besser noch mehr Kali als das Salz enthält, hinzu, und leitet alsdann Chlorgas in die Lösung, bis die anfängliche Trübung und gefällte

Masse wieder ganz verschwunden sind und sie nach Chlor riecht. Man vermischt die klare Flüssigkeit mit etwas Chlorbarium und filtrirt, wenn ein Niederschlag entstanden ist. Dieser ist schwefelsaurer oder selensaurer Baryt. Nun setzt man Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit ganz neutral oder etwas übersättigt worden ist, und füllt nun den tellursauren Baryt mit Chlorbarium. Der Niederschlag ist im ersten Augenblicke voluminös, wird aber bald körnig und fällt schnell zu Boden. Geschieht dies nicht, so enthält er tellurigsaurer Baryt. Das Salz wird nun gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, und sodann durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt worden, zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade dem größten Theile nach verdunstet, und endlich dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, wobei die Säure in plattgedrückten, sechseitigen Prismen mit ganz stumpfer, vierseitiger Zuspitzung anschiefst. Bei Ueberschuss an Schwefelsäure schiefst sie am deutlichsten an; die Schwefelsäure kann mit concentrirtem Alkohol fortgenommen werden.

In diesem Zustand enthält die Tellursäure 23,5 Procent Wasser, welche sie nicht bei 100° C. verliert. Ueber diese Temperatur hinaus, jedoch noch weit unterhalb der Glühhitze, verliert sie 15,6 Procent oder zwei Drittel ihres Wassergehalts, ohne daß deshalb die Krystalle zerfallen.

Nun löst sich die Säure so träge in Wasser, daß es scheint, sie sei unlöslich; allein bei langer Einwirkung sowohl als beim Kochen löst sie sich allmählig. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur, und es bleibt dann ein citrongelbes, in allen Flüs-

igkeiten unlösliches Pulver, welches Tellursäure in einer isomerischen Modification ist, die ganz der Modification *A* der tellurigen Säure entspricht, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, daß sie eigene Salze gibt, bestimmt verschieden von den Salzen der in Wasser löslichen Säure, welche wir die Modification *B* nennen wollen.

Erhitzt man die Säure noch höher, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoffgas aus, und hinterläßt tellurige Säure als schneeweisses Pulver.

Wenn man bei dem Versuche, die Modification *A* hervorzubringen, die Hitze so hoch treibt, daß etwas tellurige Säure gebildet wird, so kann man diese leicht durch starke Salzsäure abscheiden; diese löst die tellurige Säure auf, ohne die Tellursäure anzugreifen, welche sie erst bei höherer Temperatur, noch dazu sehr träge und unter Entwicklung von Chlor, auflöst.

In der Tellursäure nimmt das Metall andert-halb Mal so viel Sauerstoff auf, als in der tellurigen Säure. Dadurch bestätigt es sich abermals, daß die tellurige Säure aus Einem Atome Radical und zwei Atomen Sauerstoff besteht, und ferner folgt, daß die Tellursäure drei Atome Sauerstoff enthält,  $=\ddot{\text{Te}}$  ist. Die krystallisirte Säure ist  $=\ddot{\text{Te}}\text{H}^3$ , welche sich in einer gewissen Temperatur verwandelt in  $\ddot{\text{Te}}\text{H}$ . In Hundert besteht die Tellursäure aus 72,78 Tellur und 27,22 Sauerstoff. Sie hat, wie die tellurige Säure, die Neigung, Salze mit 1, 2 und 4 Atomen Säure auf 1 Atom Basis zu geben; und die Salze der Modification *B* gehen bei Erhitzung zuerst in Salze der Modification *A* über, und verwandeln sich dann, unter Sauerstoffentwicklung, in tellurigsäure; doch ist hierzu Glühhitze erforderlich.

Erhitzt man tellurige Säure mit Salpeter bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden, aber so lange als Stickstoffgas fortgeht unterhaltenen Temperatur, und laugt alsdann den Salpeter aus, so bleibt ein citrongelbes Pulver zurück, welches  $\text{KTe}^4$  in der Modification *A* ist, und weder von Wasser, noch auf nassem Wege von Säuren oder Alkalien gelöst wird. Erhitzt man das Gemenge stärker, so treibt dieß Salz Säure aus dem überschüssigen Salpeter, und der Rückstand wird meist weiß. Dieser ist nun noch ein *A*-Salz, aber ein mehr mit Base gesättigtes. Es ist dieses Salz, welches man für Telluroxyd in einem, allen Lösemitteln widerstehenden, und nur nach Schmelzung mit Alkali wieder löslichen Zustand ansah. Für sich geschmolzen, läßt es Sauerstoffgas entweichen, und es bleibt ein in Wasser lösliches tellurigsäures Salz zurück. Aber auch die *B*-Salze haben ihre Eigenheiten. Sättigt man zum Beispiel die *B*-Säure mit kohlensaurem Natron und verdunstet, so scheidet sich das Salz als eine zähe, trögflüssige, farblose, durchsichtige Masse am Boden ab. Dieß geschieht auch bei freiwilliger Verdunstung.

Die Darstellung eines niedrigeren Oxydationsgrades als die tellurige Säure, dessen Dasein ich nach dem von H. Rose entdeckten niederen Chlortellur vermuthete, ist mir nicht geglückt.

Die Tellursäure wird nicht sogleich vom Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie kann folglich erhalten werden, wenn man tellursaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und Wasser zersetzt; allein wenn man eine schwache Lösung von Tellursäure in Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer zugestopften Flasche an einem warmen Ort stehen läßt, so setzt sich *Tellursulfid* ab, welches gewöhnlich die Innenseite des Gefäßes als eine



Darstellung  
des Tellurs  
aus Blätter-  
erz.

schwarzgraue, metallisch-  
reibende Rinde überzieh

Berthier \*) hat fo  
den des Tellurs aus Blätt  
fein gepulverte Erz wird  
gekocht, als sich noch  
wickelt; es bleibt dabei  
Aus diesem zieht man d  
aus, nach deren Verdun  
Säure erhält. 2) Das  
bestimmte Blättererz wi  
theilt. Der eine davon  
20 Th. wasserfreiem ko  
(mit letzterem wird nür  
nung bezweckt), und die  
Tiegel abgebrannt; wen  
ohne sich von entwicke  
ben, wird sie mit einer  
nommen, nach dem Erka  
andern Theile von Blä  
vermischt, und in dems  
wird noch einmal mit  
hölt, die alsdann so es  
schmilzt, worauf man de  
ter der Salzmasse findet  
hend aus Blei, Gold, S  
gute gemacht wird. Es  
von Tellur. Die Salzma  
gelaugt. Die Lösung en  
das Ungelöste ist antim  
man wegwirft. Die Lö  
stark übersättigt, und da  
kes Eisen gefällt. Man

---

\*) Annales de Ch. et de

lig ausgefällt sei, wenn eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Schwefelwasserstoff gebräunt wird.

Nöggerath \*) hat ein ausgezeichnetes Stück Titan, ungewöhnlich großes Stück. Titan-Metall beschrieben, welches sich zu Düren in der Sammlung des Bergmeisters Schulze befindet. Seine Herkunft ist unbekannt; es scheint aus einem Hohofen herzustammen. Es wiegt 6 Unzen, wovon wenigstens 4 Unzen metallisches Titan sind; dieses ist glänzend kupferroth, theils derb, theils mit glänzenden Krystallfacetten. Es scheint ein Theil eines noch größeren Stücks zu sein.

Ich habe in den vorbergehenden Jahresberichten eine Menge abweichender Meinungen und Versuche über den Goldpurpur und dessen Zusammensetzung angeführt. Die Meisten sind der Ansicht, daß er Gold in metallischer Form enthalte. Dieser Meinung ist nun auch Gay-Lussac \*\*) beigetreten. Auf Veranlassung der Versuche von Marcadieu (Jahresb. 1829, p. 117.) hat er ebenfalls einen ähnlichen angestellt. Er schmolz 1,5 Grm. Silber, 0,200 Grm. Gold und 0,3505 Grm. Zinn unter einer Bedeckung von Borax zusammen. Bei Behandlung des so erhaltenen Regulus mit Salpetersäure blieben 0,701 Grm. eines dunkel purpurfarbenen Pulvers zurück, welches im Glühen zu 0,648 Grm. reducirt wurde und dabei nur Wasser gab. Bei der Annahme, daß der erhaltene Purpur alles angewandte Zinn in Form von Oxyd enthielte, verbunden mit einer Quantität Wassers, dessen Sauerstoff halb so viel als der des Zinnoxys betrüge, und alles Gold in metallischem Zustande, müßte der erhaltene Purpur 0,6994 wiegen. Auch mit anderen relativen Propor-

*Electropositive Metalle.  
Gold-Purpur.*

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 385.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. V. 385.

tionen von Gold und Zinn bekam Gay-Lussac Resultate, die mit dem vorbergehenden übereinzustimmen schienen, daß nämlich das Gold im Purpur in metallischem Zustand, und verbunden mit variirenden Mengen von Zinnoxydhydrat, enthalten sei. Diese Arten von Purpur haben nicht die Durchsichtigkeit des auf gewöhnlichem Wege bereiteten Purpurs, auch nicht seine Löslichkeit in kaustischem Ammoniak. Diesen Umstand schreibt Gay-Lussac der stärkeren Aggregation ihrer Theilchen zu. Seine Erklärung lautet: Der Purpur ist eine wirkliche *chemische Verbindung von metallischem Gold mit Zinnoxydhydrat, oder es findet wenigstens zwischen dem Gold und dem Zinnoxyd une cohérence intime sans diffusion statt*, wie es mit vielen anderen Niederschlägen der Fall ist. — Die Behauptung, daß das Gold in metallischem Zustand darin enthalten sei, gründet sich natürlicherweise auf den Umstand, daß das Gold nicht von Salpetersäure oxydirt wird. Obwohl dies für Gold, wie für Platin, im Allgemeinen gilt, so sind doch bei letzterem Fälle bekannt, wo durch die Verwandtschaft desselben zu dem Oxyd eines anderen Metalls die Oxydation des ersteren durch Salpetersäure bestimmt wird. Dasselbe kann auch mit Gold der Fall sein. Die von Gay-Lussac angeführte Thatsache bringt uns also um keinen Schritt weiter als wir waren.

Gleichzeitig hat auch Fuchs \*) Ideen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs mitgetheilt: Derselbe hat ein weiter unten beschriebenes Sesquioxyd vom Zinn entdeckt, welches aus 2 At. Zinn und 3 At. Sauerstoff besteht. Wenn dieses Oxyd oder des-

---

\*) Kastner's Archiv, V: 373., auch im N. Jahrb. d. Ch. u. Phys. V. 267.

sen entsprechendes Chlofid zur Bereitung des Purpurs angewendet wird, so erhält man diesen sogleich sehr schön ohne vorhergehendes Probiren. Ich werde Fuchs's eigene Worte anführen: „Mit Goldauflösung gibt die Lösung des Zinnsesquichlorids einen so schönen Purpur, wie ich ihn noch nie erhalten habe. Denselben Purpur erhält man auch, wenn man unmittelbar das nasse Sesquioxjd damit übergießt und umrührt; läßt man aber das Gemische eine Zeit lang stehen, so zersetzt sich der Purpur wieder größtentheils, zumal wenn die Goldauflösung nicht sehr verdünnt war, indem er sich theils völlig metallisch reducirt, theils sich mit Zinnoxjd in der vorhandenen freien Salzsäure *wieder auflöst*. — Dieses Verhalten des Zinnsesquioxys zur Goldauflösung möchte zu folgender Erklärung der Bildung und chemischen Constitution des Goldpurpurs berechtigen: wenn Goldoxyd und Zinnsesquioxjd mit einander in Berührung kommen, so bildet sich dadurch, daß sich ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Sesquioxjd verbindet, auf der einen Seite Zinnoxjd oder Zinnsäure, und auf der anderen rothes Goldoxyd, und indem sich beide mit einander vereinigen, entsteht Goldpurpur, der also nichts Anderes ist, als zinnsaures, rothes Goldoxyd.“ So weit Fuchs. Versinnlichen wir uns diese Erklärung mit Zeichen, so bekommen wir von einem Atom  $\text{Sn}$  und einem Atom  $\text{Au}$ , indem letzteres an ersteres ein Atom Sauerstoff abtritt, 2 Atome  $\text{Sn}$  (oder wenn man will ein Atom  $\text{Sn}$ ) und 2 At.  $\text{Au}$  (oder 1 Atom  $\text{Au}$ ), und daraus entsteht  $\text{AuSn}$ . Diese Erklärung ist höchst einfach; daß sie aber ganz unrichtig sei, ist daraus zu ersehen, daß nach dieser Ansicht beim Glühen des Purpurs, wobei das Gold stets aus der Verbin-

ung tritt und metallisches Aussehen annimmt, ein Atom Sauerstoffgas weggehen müßte, was doch nicht der Fall ist.

Platin, dessen  
Schweißbar-  
keit.

Bekanntlich beruht die Möglichkeit, das Platin in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten, auf seiner Schweißbarkeit, einer Eigenschaft, die es selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur besitzt, wenn es sich in fein zertheiltem Zustande befindet. Es ist bekannt, daß man sein Pulver, feucht oder trocken, in einem passenden Apparat nur heftig zusammenzupressen braucht, um es in einer Masse von starkem Zusammenhang zu bekommen, die nachher geglüht und geschmiedet wird. Als notwendige Vorsicht gab Wollaston an, daß das Pulver hierbei nicht das kleinste glänzende Partikelchen enthalten dürfe, und schrieb daher vor, den Platinschwamm in einem hölzernen Mörser zu Pulver zu zerreiben (Jahresbericht 1830, p. 106.). Marshall \*) gibt an, daß man in Rußland die Masse in einem gußeisernen Mörser mit einem gußeisernen Pistill reibe und sie dessen ungeachtet zusammenhängend erhalte. Hierbei wäre es jedoch möglich, daß auf diese Weise der bei chemischen Platingefäßen vorkommende, unangenehme Fehler, im Glühen blasig zu werden, entstehen könnte, und daß es gerade dies war, was Wollaston durch die größere Sorgfalt beim Reiben vermeiden wollte. Er selbst äußerte mir mehr als einmal, daß ihm bei seiner Methode, das Platin schmiedbar zu machen, die Beseitigung dieses Fehlers die meiste Schwierigkeit gemacht habe. — Im Allgemeinen hat man diese Eigenschaft des Platins nicht benutzt, um, wie beim Eisen, zwei größere Stücke mit einander zu vereinigen; man glaubt sogar, das Platin sei in

\*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 321.

Stücken nicht schweißbar. Marx \*) indessen hat zu zeigen gesucht, daß dies ganz leicht auszuführen ist. Die zu schweißende Oberfläche muß vollkommen rein, besonders frei von Rost sein, und darf vorher nicht gehämmert werden, weil sie dadurch verunreinigt wird. Legt man die reinen Flächen auf einander, und gibt bei guter Weißglühhitze einen nicht zu starken Schlag darauf, so haften sie zusammen, und können durch erneuertes Erhitzen und gelindes Hämmern, wodurch jedoch das Metall nicht gestreckt werden darf, so fest mit einander vereinigt werden, daß man beim Zerschneiden der geschweißten Stelle nicht die geringste Spur einer Trennungslinie bemerkt. Marx macht darauf aufmerksam, daß man, vermöge dieser Eigenschaft, Risse und Löcher in Platintiegeln ohne Löthung leicht wieder repariren kann, auf die Art, daß man ein feines Loch mit einem Stückchen Platindrath ausfüllt, diesen abzwackt, durch einige Hammerschläge abplattet, den Tiegel alsdann weißglühend macht, und die Stelle hämmert, bis völlige Vereinigung statt findet. Größere Löcher werden mit einem Stückchen Platinblech bedeckt, indem man es halt festnagelt und alsdann zuschweißt. — Wenn dies so leicht ausführbar ist, wie es aussieht, so hat Marx durch diese Angabe sowohl der Wissenschaft als der Industrie einen großen Dienst geleistet.

Wenn man, nach Döbereiner's Beobachtung \*\*), wohl ausgewaschenes Platinoxyd-Kali oder Natron mit Ameisensäure übergießt, so wird das Metall reducirt, und man erhält, unter heftiger Reaction, ameisensaures Alkali, Kohlensäuregas und ein

Platin in fein  
vertheiltem  
Zustande.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 159.

\*\*) A. a. O. p. 290.

schwarzes Pulver von ungewöhnlicher Zündkraft. Es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien zu absorbiren; wird es z. B. mit Rosenwasser gewaschen, so nimmt es das Oel auf, und wird es alsdann getrocknet, so entzündet es zuletzt das Oel und wird glühend.

Silber, neue  
Reductions-  
art aus  
Chlorsilber.

Mohr \*) gibt folgende Methode an, aus Chlorsilber das Silber zu reduciren. Man vermischt ersteres genau mit  $\frac{1}{3}$  gepulvertem Colophonium, und füllt mit dem Gemenge einen Tiegel, worin man es gelinde erhitzt, bis keine Flamme mehr herausbrennt. Sobald die Farbe derselben nicht mehr grün erscheint, ist die Reduction beendigt. Nun setzt man etwas Borax zu und schmilzt das Silber zusammen. Bei dieser Operation hat man nicht das Spritzen zu befürchten, welches beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali so leicht statt findet. — Zu demselben Endzweck vermischt Gay-Lussac 5 Th. Chlorsilber mit 1 Th. Kalkhydrat, und schmilzt. Das gebildete Chlorcalcium dient dem reducirten Silber als Fluss, da aber nicht eher Schmelzung eintritt, als bis das Sauerstoffgas und Wasser weggegangen sind, so findet auch hier kein Spritzen statt.

Zinn, neues  
Oxyd desselben.

Bekanntlich bildet das Zinn mit Schwefel drei verschiedene Verbindungen, von denen die eine aus 2 At. Zinn und 3 At. Schwefel besteht. Eine dieser Verbindungen entsprechende Oxydationsstufe war bisher nicht bekannt. Fuchs \*\*) hat nun eine Methode entdeckt, eine solche darzustellen. Man löst Zinn bis zu völliger Sättigung in Salzsäure auf, vermischt die Lösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und kocht, wobei das Eisen die Stelle des Zinns

\*) Annalen der Pharmacie III. 331.

\*\*) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. V. 368.

im Chlorür einnimmt, und das Zinn sich, Atom für Atom, mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds verbindet. Es muß hierdurch ein Zinnoxid von der Zusammensetzung des Eisenoxyds entstehen, ein Sesquioxid, welches aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Fuchs bemerkt, daß sich bei dem Versuche zuerst etwas Eisenoxydhydrat in der Flüssigkeit auflöse, ohne etwas zu fällen, daß aber bei fernerem Zusatz von Oxydhydrat ein Niederschlag entsteht, der schleimig, weiß, oder bläsgelb, und in frisch gefälltem Zustande in Salzsäure löslich ist. Mit natürlichem Eisenoxyd erhält man ihn nicht, wie fein es auch dazu gerieben wird; mit Manganoxyd kann er erhalten werden. Wurde das Sesquioxid so lange mit der Flüssigkeit gekocht, daß diese sehr concentrirt zu werden anfang, so löste es sich wieder auf und wurde nachher durch Wasser gefällt; allein dieser Niederschlag enthielt ein basisches Zinnchlorür eingemengt.

Ich habe diese Versuche wiederholt und die Angaben von Fuchs bestätigt gefunden. Es ist schwer, das Sesquioxid völlig frei von unaufgelöstem Eisenoxydhydrat zu bekommen. Ich erhielt es folgendermaßen eisenfrei: Das Zinnchlorür wurde mit Ammoniak neutralisirt, und diese Flüssigkeit mit einer dunkelrothen Lösung von basischem Eisenchlorid vermischt, welches durch Sättigung des Chlorids mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhalten war. Mit dieser gemischten Flüssigkeit wurde eine Flasche fast angefüllt und in eine Temperatur von  $+80^{\circ}$  gestellt. Allmähig verlor sich die dunkelrothe Farbe, und es schlug sich ein weißes, kaum merklich ins Gelbe ziehendes Zinnoxid nieder, welches dem Ansehen nach ganz verschieden von den beiden anderen Zinnoxiden war. In Salzsäure gelöst, gab es eine Auflö-



sung von rein zusammenziehendem Geschmack, die in Goldauflösung einen vollkommenen Purpur hervorbrachte. Man hat die Frage aufgeworfen, ob es wohl eine eigenthümliche Oxydationsstufe sei; daß es könnte auch eine Verbindung von 1 At. Oxyd mit 1 At. Oxyd sein. Um dies zu entscheiden, versuchte ich sein Verhalten zu kaustischem Ammoniak, worin das Zinnoxid fast unlöslich ist. Das Sesquioxid löste sich darin nach geringem Umschütteln auf, und was ungelöst blieb, löste sich bei Zusetzung von Wasser vollständig auf. Es ist also verschieden, daß es kein Zinnoxid eingemischt enthält, und da die entsprechende Chlorverbindung Purpur fällt, was das Zinnchlorid nicht thut, so ist klar, daß es eine Oxydationsstufe enthält, die weder Oxyd noch Oxyd ist.

Wismuth,  
neues Super-  
oxyd. Verän-  
dertes Atom-  
gewicht.

Eine neue höhere Oxydationsstufe des Wismuths ist von Aug. Stromeyer \*) entdeckt worden. Dieses Oxyd war allerdings schon vor ihm von Berzelius und Brandes bei der Analyse eines wismuthhaltigen Minerals bemerkt worden; sie hatten es nicht isolirt, und so war man bisher nicht weiter aufmerksam darauf. Diese Angaben aber veranlaßten Stromeyer zu dieser Untersuchung. Er bereitet dieses Oxyd auf folgende Art: Wismuthoxyd, erhalten durch Glühen von basischem salpetersaurem Salz, wird zu feinem Pulver gerieben, und das feinste abgeschlämmt. Dieses wird mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron so lange gekocht, bis es schwarzbraun geworden ist. Da es schwer ist, die letzten Antheile Oxyd in Superoxyd zu verwandeln, so hat man das schwarze Pulver noch mit Salpetersäure, die mit ihrem 9fachen Gewicht Wasser

\*) Poggend. Annal. XVI. 548.

verdünnt ist, zu digeriren. Bei Anwendung von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält man ein Gemenge von Superoxyd und basischem Chlorwismuth, aus dem sich letzteres nicht vollständig durch Salpetersäure ausziehen läßt. Das Hydrat des Wismuthoxyds wird nicht so schnell in Superoxyd umgeändert; die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser wirkt seiner Vereinigung mit Sauerstoff entgegen; jedoch erhält man auch mit dem Hydrat zuletzt Superoxyd. — Das Wismuthsuperoxyd gleicht dem Bleisuperoxyd. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers nicht bedeutend übersteigt, wird es in Oxyd und Sauerstoffgas zerlegt. Es enthält kein Wasser, und wenn es solches gibt, so beweist dies die Gegenwart von basischem Salz. Mit brennbaren Körpern verglimmt es lebhaft, wenn das Gemenge an einem Punkt angezündet wird. Von Wasserstoffgas wird es bei einer gelinden Hitze zu Oxyd reducirt. Von Salzsäure wird es mit Chlorentwicklung aufgelöst. Schwefelsäure, so wie Phosphorsäure, entwickeln Sauerstoffgas daraus. Schweflige Säure wirkt nicht darauf. Eben so wenig kalte Salpetersäure; im Kochen entwickelt sie Sauerstoffgas. Stromeyer fand, daß das Metall darin mit  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden ist (85,507 Wismuth und 14,493 Sauerstoff). Da wir aus der specifischen Wärme des Wismuths, wie sie von Dulong und Petit gefunden wurde, geschlossen hatten, daß das Wismuthoxyd aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff bestünde, und das nun von Stromeyer gefundene Multiplum hiermit nicht vereinbar ist, so muß in diesem Falle die spec. Wärme unberücksichtigt bleiben, und das Wismuthoxyd als  $\text{Bi} + \text{O}$ , und das Superoxyd als  $2\text{Bi} + 3\text{O}$  betrachtet werden. Alsdann ist das Atomgewicht

des Wismuths 886,918, wie wir schon vor Anwendung der spec. Wärme angenommen hatten.

Wismuthsub-  
oxyd.

Nach Vogel's Angabe \*) entsteht, wenn basisches salpetersaures Wismuthoxyd in einer verschlossenen Flasche mit einer wässrigen Zinnchlorid-Lösung digerirt, ein schwarzes Pulver, welches Wismuthsuboxyd zu sein scheint. Nachdem man es kochendem Wasser ausgewaschen hat, wird es luftleeren Raum getrocknet. Es läßt sich entzünden und verbrennt zu gewöhnlichem Wismuthoxyd. In Hülfe von Wärme löst es sich in Salzsäure auf; wie sich diese Lösung sonst verhalte, ist nicht angegeben. Dieser Gegenstand hätte wohl eine nähere Untersuchung verdient, ehe er bekannt gemacht wurde. Ich verweise übrigens auf p. 109. im Jahresb. 1833.

Blei, Reini-  
gung der Blei-  
glätte von  
Kupfer.

Bischof \*\*) hat gezeigt, daß man Bleiglätte sehr schnell und vollständig von Kupferoxyd reinigen kann, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäße einige Zeit lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Durch Destillation kann man das Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit wieder erhalten. Außerdem fand er, daß wenn Kupferoxydhydrat in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird, nach dem Abdestilliren kohlensaures Kupferoxyd zurückbleibt; wurde aber Kupferoxyd darin aufgelöst, so entstand während der Destillation ein brauner Niederschlag. Wird das Bleiglätte in einer Säure, z. B. Essigsäure aufgelöst, so kann das Kupfer vollkommen durch Blei niedergeschlagen werden, wenn die Lösung überschüssige Säure enthält, nicht aber, wenn das Salz neutral ist.

\*) Journal de Pharmacie, XVIII. 300.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 65.

Dumas \*) hat die Mennige analysirt; nach ihm Mennige. ist sie nicht so zusammengesetzt, wie man bisher vermüthete, nämlich aus 2 At. Blei und 3. At. Sauerstoff. Dieses Resultat war hervorgegangen aus einer von mir im J. 1808 oder 1809 angestellten Analyse, gerade als eben die Lehre von den bestimmten Proportionen meine Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen anfang, eine Analyse, die gewiß gegenwärtig keine entscheidende Stimme mehr hat, und gegen welche Dumas die begründete Bemerkung macht, daß auf die Art, wie ich mittelst freier Essigsäure aus der Mennige den Ueberschuß von Bleioxyd wegzunehmen suchte, sich eine Portion braunes Oxyd bilden konnte. Dumas konnte, bei Anwendung von reinem kohlen sauren Bleioxyd, indem er es bei der zur Bildung der Mennige erforderlichen Temperatur einer mehrtägigen Einwirkung von Sauerstoffgas oder atm. Luft aussetzte, den Sauerstoffgehalt der Mennige nie höher bringen, als daß sie beim Glühen mehr als 2,4 p. c. an Sauerstoffgas verlor. Auch als er aus gewöhnlicher Mennige das Bleioxyd mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd auszog, gelangte er zu keinem grösseren Sauerstoff-Verlust als 2,316. Da dieß um  $\frac{1}{2}$  Procent von dem Sauerstoffgehalt differirt, welcher der Formel  $\text{Pb}$  entspricht, und dagegen völlig mit der Sauerstoffmenge übereinstimmt, welche die Mennige entwickeln müßte, wenn sie aus 1 At. Superoxyd und 2 At. Oxyd  $= \text{Pb}^2 \text{Pb}$  bestände, so nimmt Dumas diese letztere Zusammensetzung an. Das relative Verhältniß von 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff ist hier dasselbe wie im Eisenoxyd-Oxydul und mehreren ähnlich zusammengesetzten Oxyden. Es ist sehr möglich, daß die

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 398.

richtige Formel  $\text{Pb}^2\text{Pb}$  wäre, daß also die Mennige ein noch nicht isolirt dargestelltes Oxyd, bestehend aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff, enthielte, eine Annahme die im Jahresb. 1830, p. 132, angeführte Thatsache, daß sich die Mennige mit concentrirter Essigsäure zu einem farblosen Salz vereinigt, aus dem sich erst allmählig braunes Superoxyd entwickelt, nur schwer erklärbar ist. Hiernach ist auch recht gut die Zusammensetzung der von Hottou-Labillardière untersuchten, krystallinischen Mennige vereinbar, die aus 4 At. Metall und 5 At. Sauerstoff  $= \text{Pb}^2\text{Pb}$  bestand (vergl. Jahresb. 1830, p. 116.).

Zink, dessen  
Reinigung.

In Folge einer von der Hagen-Buchholz'schen Stiftung ausgesetzten Preisfrage, betreffend die Darstellung von reinem Zink, reinem Zinkoxyd, und die Ursache, wenn letzteres nach dem Glühen die gelbe Farbe behält, sind diese Umstände dahin beantwortet worden, daß man das Zink nicht vollkommen rein bekommt, weder durch Schmelzen mit Schwefel und Fett, noch durch Destillation, sondern daß zu seiner Reinigung erst die Darstellung von reinem Zinkoxyd erforderlich ist, welches alsdann mit Kalium in einem Destillationsgefäße reducirt wird \*). Die Ursache der bleibenden gelben Farbe des Zinkoxyds ist am gewöhnlichsten Eisenoxyd, zuweilen Cadmiumoxyd, und war das Zinkoxyd mit kaustischem Alkali aus schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, so enthält es sowohl Alkali als Schwefelsäure, und wird dann beim Glühen gelb. Uebrigens besitzt das Zinkoxyd in zusammengesinterten Zustände diese gelbe Farbe, selbst

\*) Pharm. Centralblatt, III. 807.

wenn es rein ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets schön gelb.

Zur Bereitung von reinem Zinkoxyd aus käuflichem Zinkvitriol gibt Duflos \*) folgende Methode an, die weniger umständlich zu sein scheint, als die von Hermann angegebene (Jahresb. 1828, p. 139.). Man löst das Salz in dem 6fachen Gewicht Wassers auf und digerirt die Lösung so lange mit gekörntem Zink, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Darauf wird die Lösung mit ein wenig chlorigsaurem Natron vermischt und damit bis zur höheren Oxydation des Eisens digerirt. Eine Probe, daß dies der Fall sei, ist, wenn eine Lösung von rothem Cyaneisenkalium die Flüssigkeit rein rothgelb, ohne Stich ins Grüne, fällt. Das Eisenoxyd wird alsdann mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, welches man allmählig unter Umrühren so lange hinzusetzt, bis man sieht, daß zuletzt nur Zinkoxyd gefällt wird. Alsdann läßt man die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit dem zinkoxydhaltigen Niederschlage digeriren. Wird nun eine Probe der klaren Flüssigkeit von Hydrothion-Alkali rein weiß gefällt, so wird sie kochend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen; im entgegengesetzten Falle schlägt man nur etwas Zinkoxyd nieder, und digerirt die Flüssigkeit von Neuem damit, bis man sie bei neuer Prüfung rein findet. Das niedergeschlagene kohlensaure Zinkoxyd wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und gibt, nach Austreibung der Kohlensäure, ein Zinkoxyd, welches vollkommen rein ist. Hierzu ist jedoch noch ein Umstand erforderlich, daß nämlich der Zinkvitriol keine schwefelsaure Talkerde ent-

Bereitung  
von reinem  
Zinkoxyd aus  
Zinkvitriol.

\*) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. VI. 290.

halte, in welchem Falle diese Erde dem Oxyd gemengt würde.

**Schwefelzink.** Nöggerath und Bischoff \*) haben einen Sinter beschrieben, der sich auf Holz gebildet hat, das mehrere Hundert Jahre in zinkhaltigem Gusswasser versenkt lag. Dieser Sinter enthielt, zusammen mit anderen aus dem Wasser abgesetzten Materialien, seines Gewichts Schwefelzink, gebildet, aller Wahrscheinlichkeit nach, aus schwefelsaurem Zink, gleich wie, nach den bekannten Versuchen von Berzelius, schwefelsaures Alkali mit der Zeit durch aufgelöste organische Materien in Schwefelmetall wandelt wird.

**Eisen, krystallisirtes.**

Wöhler \*\*) hat würfelförmige und reguläre octaëdrische Krystalle von metallischem Eisen beschrieben. Die ersteren konnten, als vollkommene Würfel mit rechtwinkliger Spaltbarkeit, leicht aus Guss-eisenplatten herausgeschlagen werden, die während der ganzen Schmelzzeit in dem Mauerwerk eines Hofofens der beständigen Weißglühhitze ausgesetzt waren. Die octaëdrischen Krystalle bekleideten die Höhlungen einer im Guss undicht ausgefallenen Gusseisen-Walze. Sie hinterließen beim Lösen Graphitblättchen und eine Quantität Kiesel-erde, die  $2\frac{1}{2}$  Proc. Kiesel in diesem Eisen enthielt. Sie enthielten außerdem Spuren von Phosphor, Schwefel und Mangan. — Die Eigenschaft zu krystallisiren, kommt beim Eisen öfter vor, als man glaubt. Die eisernen Verankerungen in den Hofofen sind stets krystallisirt. Ich besitze einen kleinen Eisenstab, auf dessen Bruch ein Würfel von ungefähr 3 Linien Seite hervorsteht. Durch Schmelzen

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 245.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 206.

den und Walzen werden diese Krystalle ausgezogen und ihr Gefüge zerstört, wodurch das fadige oder sehnige Gefüge des geschmiedeten Eisens entsteht. Die Schmiede, wenn sie grössere Eisenstücke zusammenschweißen, brennen das Eisen an der geschweissten Stelle. Hierdurch wird bewirkt, daß das Eisen an dieser Stelle krystallinische Textur annimmt, welche nachher nicht durch Hämmern zerstört wird. Deshalb bricht das Stück leicht von Neuem zunächst an der geschweissten Stelle ab, und zeigt daselbst auf der Bruchfläche krystallinische Textur.

Payen \*) hat auf einen bekannten, aber fast nicht angewandten Umstand wieder aufmerksam gemacht, daß nämlich Pottasche das Eisen vor Rost schützt. Durch genügende Versuche zeigt er, daß diese Eigenschaft der Alkalinität eigenthümlich ist, und auch dem Kalkwasser zukommt.  $\pi\pi\pi\pi$  kohlen-saures Kali in Wasser aufgelöst, ist hinreichend; aber zur Sicherheit empfiehlt Payen 1 Th. kohlen-saures Kali in 500 Th. Wasser aufzulösen, und in dieses die aufzubewahrenden Stahl- oder Eisen-Arbeiten zu legen. Wird das Alkali zu Bicarbonat gesättigt, so verliert es diese Eigenschaft grosentheils. Auch Boraxlösung kann angewandt werden.

Eisen vor  
Rost zu be-  
wahren.

Becquerel \*\*) hat Krystalle von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat beschrieben, die er auf Eisenstücken aus einem alten Gebäude fand, worin sie sich wahrscheinlich seit 7- bis 800 Jahren befanden. Dieselben waren fast ganz in Rost verwandelt, wovon ein Theil eine schiefrige Textur hatte. Als diese Scheiben mit einem scharfen Instrumente abgelöst wurden, fanden sich zweierlei Arten von Krystallen

Krystalle von  
Eisenoxyd u.  
dessen Hy-  
drat auf me-  
tall. Eisen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 305.

\*\*) A. a. O. XLIX. 140.



darauf. Die einen waren rothgelb, von 1 bis 2 Millimeter Länge, und ihre Form gehörte dem regulären Octaëder an; diese waren Eisenoxydhydrat. Die anderen waren Eisenoxyd, dem Aussehen und der Form nach ganz ähnlich dem von Elba.

Schwefelkies,  
künstlich ge-  
bildet.

Bischof \*) hat gezeigt, daß Schwefelkies gebildet werden kann durch den Einfluß organischer Materien auf Lösungen, welche Eisen- und schwefelsaure Salze enthalten. Zwar hatte man diese Bildungsweise schon längst vermuthet, da man nicht selten krystallisirten Schwefelkies findet, in welchem ein Halm, ein Zweig, oder ein ähnlicher Körper als Krystallkern gedient hat, und da außerdem Schwefelkies so häufig in Braunkohlen- und Thon-Lagern, so wie zuweilen auch in Torfmooren vorkommt; da aber das schwefelsaure Eisenoxydul, relativ zum Eisen darin, nur halb so viel Schwefel enthält, als zur Bildung des Schwefelkieses erforderlich ist, so war nicht recht zu verstehen, wie sich eine solche Verbindung mit der doppelten Schwefelmenge bilden könnte. Bischof hat nun gezeigt, daß in Wasser, welches schwefelsaures Natron und kohlensaures Eisenoxydul enthält, und worin man Zucker aufgelöst hat, in verkorkten Krügen nach einigen Monaten kohlensaures Natron und Schwefelkies entsteht, indem von den Bestandtheilen des organischen Körpers Schwefelsäure und Eisenoxydul reducirt, und Wasser und Kohlensäure gebildet werden. Ueberall, wo kohlensaures oder schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Alkali oder Gyps in aufgelöstem Zustand mit organischen Körpern hinreichend lange in Berührung kommen, bildet sich Schwefelkies, und hierdurch erklärt sich das oben erwähnte Vorkommen

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 379.

des Schwefelkieses in der Natur. Braconnot \*) hat durch eine Analyse gezeigt, daß die schwarze Farbe der Schlammmasse aus einem Abzugskanal zu Nancy von Schwefeleisen herrührt, und zwar von dem niedrigsten Schwefeleisen,  $\text{FeS}$ , weil sie bei Behandlung der Masse mit Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwassertoffgas verschwand.

Wöhler \*\*) hat das krystallisirte Arseniknickel analysirt, welches nicht selten auf den Blaufarbewerken in der sogenannten Kobaltspeise (derbem Arseniknickel) angetroffen wird. Die Krystalle sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starken Abstumpfungen der Endspitzen, daß sie quadratische Tafeln bilden. Ihre Farbe ist viel heller als die des Kupfernickels, fast hell tombackgelb. Sie bestehen aus 54,13 Nickel und 45,87 Nickel,  $=\text{Ni}^3\text{As}^2$ , in der Zusammensetzung analog dem oben angeführten Phosphornickel.

Nickel, krystallisirte Verbindung dess. mit Arsenik.

Wir haben allgemein angenommen, daß das Kobalt-superoxyd  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel Sauerstoff enthalte, als das Oxyd, daß es also  $=\text{Co}$  sei. Hefes \*\*\*) hat diese Annahme einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, und hat gezeigt, daß dieses Superoxyd, wenn es auf trockenem Wege bereitet wird, nicht so viel Sauerstoff enthält, als jener Annahme entspricht, selbst dann nicht, wenn man es nach gelindem Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas erkalten läßt. Indem er es mit Wasserstoffgas reducirte, fand er darin, als Mittelzahl von 10 Versuchen, 26,43, und als Mittelzahl von 3 anderen, 26,56 Proc. Sauerstoff. Dies stimmt mit einer Ver-

Kobalt, dessen Superoxyd.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 213.

\*\*) Poggend. Annalen, XXV. 302.

\*\*\*) A. a. O. XXVI. 542.

bindung von 1 At. Kobaltoxyd mit 1 At. Superoxyd,  $= \text{Co} + \ddot{\text{Co}}$ , überein. — Dagegen erhielt er, durch Fällung von Kobaltchlorür mit einer Lösung von chlorigsaurem Kalk, ein wasserhaltiges Oxyd, welches, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum, beim Destilliren viel Wasser gab und 79,061 Proc. der Verbindung von  $\text{Co} \ddot{\text{Co}}$  hinterließ. Hiernach berechnet Herschel seine Zusammensetzung zu 2 At. Wasser und 1 At. Superoxyd,  $\text{H}^2 \ddot{\text{Co}}$ . Hierbei wäre es wichtig, aus der Beschreibung des Versuchs schließen zu können, ob dieses Oxyd zugleich auch Sauerstoffgas gegeben hatte; denn wenn das, was weggegangen ist, nur Wasser war, so ist noch kein  $\ddot{\text{Co}}$  bekannt.

Uran, Reini-  
gung seines  
Oxyds.

Herschel \*) gibt folgende Bereitungsmethode von reinem Uranoxyd an: Die mit anderen Metallen verunreinigte Auflösung des Oxyds wird mit Cyaneisenkalium gefällt, die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mit einer kalten und nicht concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, wodurch er sehr bald aufgelöst wird, indem Eisenoxyd und andere fremde Oxyde zurückbleiben. Die Auflösung ist gelb und wird abfiltrirt. Kaustisches Kali schlägt daraus Uranoxyd mit schön citrongelber Farbe nieder. Herschel hält es für reines Uranoxydhydrat; in der That ist es aber uransaures Kali. — Herschel bemerkt bei dieser Gelegenheit, daß er schon 1821 in dem Phil. Trans. T. III., p. 296, kohlensauren Kalk und andere kohlensaure Salze zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden des Kobalts, Mangans, Zinks und Nickels vorgeschlagen habe.

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 310.

Mitscherlich \*) hat endlich seine Untersu- Mangan, des-  
 chung über die Mangansäure mitgetheilt \*\*), und hat- sen Säuren.  
 angegeben, wie er zu dem unerwarteten Resultat ge-  
 langt ist, daß dieses Metall 2 Säuren hat, von de-  
 nen die eine die *Mangansäure*, aus 1 Atom Man-  
 gan und 3 At. Sauerstoff, und die andere, die Mit-  
 scherlich *Ueermangansäure* nennt, aus 2 Atomen  
 Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht. Die Sätti-  
 gungscapacität der ersteren ist  $\frac{1}{3}$  von ihrem Sauer-  
 stoffgehalt; ihre Salze sind grün und isomorph mit  
 den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die Sät-  
 tigungscapacität der letzteren ist  $\frac{1}{7}$  von ihrem Sauer-  
 stoffgehalt; ihre Salze sind in Auflösung purpurroth,  
 in fester Form schwarz, und isomorph mit den oxy-  
 chlorsauren, die wir mit Mitscherlich überchlor-  
 saure Salze nennen werden.

Die Mangansäure erhielt er nur in Verbindung  
 mit Basen; so oft man versucht, sie abzuscheiden,  
 zerfällt sie in Ueermangansäure und Mangansuper-  
 oxydhydrat. Sie bildet sich, wenn Mangansuper-  
 oxyd ohne Zutritt der Luft mit Kalihydrat zusam-  
 mengeschmolzen wird, wobei sich kein Sauerstoff-  
 gas entwickelt, sondern das Superoxyd sich in Man-  
 ganoxyd und Mangansäure verwandelt, ein Theil da-  
 von auch ganz unzersetzt bleibt. Beim Uebergie-  
 ssen der Masse mit Wasser entsteht eine intensiv  
 grüne Auflösung, welche vom ungelösten Oxydhy-  
 drat und Superoxydhydrat abgegossen wird, von wel-  
 chen letzteren Mitscherlich es unentschieden läßt,  
 ob dieselben nicht bestimmt proportionirt mit einan-  
 der verbunden sind. Wird die grüne Lösung über  
 Schwefelsäure im luftleeren Raum abgedampft, so

\*) Poggend. Annalen, XXV. 287.

\*\*) Jahresb. 1832, p. 124.

erhält man, in einer Mutterlauge von Kalihydrat, auſſer Krystallen von dieſem und von kohlenſaurem Kali, ſchöne grüne Krystalle von mangansaurem Kali. Man trennt ſie von den anderen, indem man die Maſſe auf reine Ziegelſteinstücke legt, welche die zerfließlichen Salze allmählig einſaugen und das grüne zurücklaſſen.\*

Die Zuſammensetzung des grünen Salzes wurde dadurch beſtimmt, daſs eine abgewogene Menge mit Salpetersäure zersetzt wurde. Dieſe bemächtigt ſich der Basis und zersetzt die Säure in Uepermangansäure und Superoxydhydrat. Wird dieſe Löſung gekocht, ſo wird auch die Uepermangansäure, unter Entwicklung von Sauerſtoffgas und Fällung von Superoxydhydrat, zersetzt. 100 Th. mangansaures Kali gaben auf dieſe Art 8,7 Th. gasförmig entwickelten Sauerſtoff, und 44,3 Superoxyd, in waſſerfreiem Zuſtand berechnet. Mit Salzsäure behandelt und mit kohlenſaurem Ammoniak gefällt, wurde eine Quantität Chlorkalium, die 46,34 p. c. Kali entſprach, und 38,12 Manganoxyd-Oxydul erhalten. Dieſe Zahlen entſprechen mit einer geringen Abweichung, die von der Schwierigkeit herrührt, das Salz abſolut frei von übermangansaurem zu erhalten, der Formel  $KMn$ , die nach der Rechnung 47,37 Kali und 52,63 Mangansäure gibt. — Das Mangansuperoxyd-Hydrat beſtand aus  $MnH$ . Mit ſchwefliger Säure wurde unternſucht, daſs dieſes Hydrat kein Oxydhydrat eingemiſcht enthielt. Das mangansaure Natron iſt ſo leicht löslich, daſs es ſich nicht durch Krystallisation vom Natronhydrat trennen läſſt. Mangansaure Baryterde erhält man durch Schmelzen des Superoxyds mit ſalpetersaurer Baryterde. Es iſt ein unlösliches grünes Pulver. Man kann ſie krystalliſirt erhalten, wenn eine Auflöſung von über-

mangansaurer Baryterde mit Barytwasser vermischt, und eine Zeit lang in einem bedeckten, halb vollen Glase stehen gelassen wird. Es bilden sich dann an der Oberfläche kleine grüne Krystalle von mangansaurer Baryterde.

Mangansaures Kali kann wohl in Kalihydrat, ohne Zersetzung der Mangansäure, aufgelöst werden; löst man es aber in reinem Wasser, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, indem sich zugleich ein schwarzer krystallinischer Niederschlag bildet. Dieser letztere ist eine chemische Verbindung von Superoxyd mit Kali, welche von mehr Wasser allmählig zersetzt wird und kalifreies Superoxydhydrat zurückläßt. Die rothe Lösung enthält übermangansaures Kali mit überschüssigem Kali. Sie kann durch Wärme in offner Luft abgedampft werden, bis sie an der Oberfläche Krystalle zeigt, worauf sie vom Niederschlag behutsam in ein erwärmtes Gefäß abgegossen (nicht filtrirt) und langsam erkalten gelassen wird; auf diese Art erhält man schöne und intensiv rothe (schwarzbraune) Krystalle. Will man sie umkrystallisiren, so löst man sie in einer Auflösung von Kalihydrat auf und verdunstet im luftleeren Raum. Sie können auch im Wasser gelöst werden, allein dabei zersetzen sie sich mehr als in der Kalihydratlösung. Ist die Auflösung in Wasser sehr verdünnt, so wird sie allmählig vollständig in mangansaures Kali zersetzt und wird grün. In der Wärme geschieht dieß rasch. Es geht dabei kein Sauerstoffgas weg, sondern es scheint in der Flüssigkeit aufgelöst zu bleiben. Dieser Uebergang von Roth in Grün, mit allen seinen Zwischenstufen, war gerade Veranlassung zu dem älteren Namen Chalmäleon minerale. Durch Zusatz von Säure geht er von Grün in Roth zurück; allein hierbei trübt sich

die Flüssigkeit immer durch Absetzung eines braunen Pulvers. Die Analyse des übermangansauren Kali's geschah auf dieselbe Art, wie die des mangansauren; es ergab sich daraus, daß die Säure aus 2 At. Radical und 7 At. Sauerstoff,  $=\overset{\dots}{\text{Mn}}$ , und das Salz aus 28,47 p. c. Kali und 70,53 p. c. Uebermangansäure besteht  $=\overset{\dots}{\text{K Mn}}$ .

Die Uebermangansäure kann isolirt werden, wenn man ihr Barytsalz mit einer abgepaßten Menge Schwefelsäure zersetzt. Ihre Lösung in Wasser ist intensiv roth, und wird noch leichter, als das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; organische Farbstoffe werden davon augenblicklich gebleicht. Mitscherlich gelang es nicht, ihre Lösung zu concentriren, denn schon bei  $+30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  wird sie in Sauerstoffgas und Superoxydhydrat zersetzt. Er schließt hieraus, daß sie nicht flüchtig sei. Wiewohl sie mit Ammoniak ein Salz gibt, was sich ganz gut erhält, so verträgt sie doch keine Uebersättigung mit Ammoniak, und die geringste Menge davon, die zu einem neutralen übermangansauren Salz gemischt wird, entwickelt Stickgas und zersetzt die Säure. Mitscherlich erklärt, daß, was man bisher für Mangansäure gehalten habe, entweder übermangansäure Baryterde oder übermangansaures Kali gewesen sei. Ueber die von Hünefeld beschriebene (Jahresh. 1832, p. 123.) mit Phosphorsäure und mangansaurer Baryterde erhaltene röthe Verbindung, so wie über die flüchtige Verbindung von Mangansäure und Schwefelsäure, und die nicht flüchtige grüne, die von demselben Chemiker erwähnt werden, sagt Mitscherlich nichts, ungeachtet seine Resultate mit den Angaben des ersteren streitig zu sein scheinen.

Das übermangansaure Kali ist bei  $+15^{\circ}$  in 16 Th. Wassers löslich. Es läßt sich vermittelst

doppelter Zersetzung nicht durch Chlorbarium und kein anderes Salz als salpetersaures Silberoxyd zersetzen. Wenn man die beiden Lösungen warm mit einander vermischt und langsam erkalten läßt, schießt das Silbersalz in großen und regelmässigen Krystallen an. Es kann ohne Zersetzung aufgelöst und umkrystallisirt werden, nur darf man es nicht kochen; allein es braucht bei  $+15^{\circ}$  zu seiner völligen Auflösung 109 Th. Wasser. Mit diesem Salz bereitet man alsdann andere auf die Weise, daß man nach genauen Aequivalenten abgewogene Chlorverbindungen genau mit einer eben so abgewogenen Menge des fein geriebenen Silbersalzes vermischt, sie dann sehr lange mit Wasser zusammenreibt, das Chlorsilber sich absetzen läßt und das Klare abgießt. Die Salze von Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul zersetzen jedoch die Uebermangansäure. Mitscherlich erhielt die übermangansäuren Salze von Kali, Ammoniak, Lithion, Baryterde und Silberoxyd krystallisirt. Mit Natron, Kalk-, Strontian- und Talkerde, mit Zinkoxyd und Kupferoxyd wurden sehr leicht lösliche und zerfließliche Salze erhalten. Unter den überchlorsauren Salzen konnte Mitscherlich nur das Kali- und das Ammoniak-Salz so regelmässig krystallisirt erhalten, daß sie meßbar waren; bei Vergleichung der Krystallform dieser Salze von beiden Säuren ergab es sich, daß sie vollkommen übereinstimmend waren. Die Grundform ist ein rhombisches Prisma. Er bestimmte ferner die Form von übermangansäurem Baryt und von übermangansäurem Silberoxyd. Beide enthalten, eben so wie das Kochsalz, kein Wasser. Ich will hier den Schluß von Mitscherlich's Abhandlung mit seinen eigenen Worten anführen:

„Dieselbe Uebereinstimmung, welche die Kry-



stallformen des überchlorsauren und übermangansauren Kali's und Ammoniaks mit denen der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde und des schwefelsauren Bleioxyds zeigen, findet gleichfalls zwischen denen der übermangansauren Baryterde, des wasserfreien schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Silberoxyds statt. Es scheint, als wenn das Gesetz dieser Erscheinung, wovon ich schon mehrere Beispiele bei verschiedenen Gelegenheiten angeführt habe, sehr versteckt liege, und daß die Entdeckung desselben vielleicht zugleich das Gesetz für die Berechnung der Krystallformen der zusammengesetzten Substanzen, aus denen ihrer elementaren Bestandtheile, geben werde. — Für den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung ist die gleiche Zusammensetzung der übermangansauren und der überchlorsauren Verbindungen deswegen von Wichtigkeit, weil dadurch der größte Theil der Metalle mit mehreren einfachen gasförmigen Substanzen verglichen werden kann. Dadurch, daß das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe mit der Kalkerde, dem Kupferoxyd, Eisenoxydul etc. isomorph ist, als Manganoxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und Selenensäure, und als Uebermangansäure mit Ueberchlorsäure isomorph ist, kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen, mit dem Sauerstoff, dem Jod, dem Brom und dem Chlor vergleichen.“

*Salze.*  
Jodkalium.

Das Jodkalium ist ein Arzneimittel, welches nicht selten durch Beimischung eines anderen Salzes, gewöhnlich Kochsalz, verfälscht wird. Eine Art, dies zu entdecken, ist von Maroscau \*) angegeben wor-

---

\*) Journal de Pharm. XVIII. 302.

den, und scheint alle Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie gründet sich auf den Umstand, daß wenn die Auflösung von 4 Atomgewichten Jodkalium mit der Auflösung von 1 Atomgewicht Quecksilberchlorid vermischt wird, kein Niederschlag entsteht, weil sich in der Auflösung 2 Atome Chlorkalium und 1 Atom eines Doppelsalzes, welches aus 2 At. Jodkalium und 1 At. Quecksilberjodid besteht, gebildet haben. Setzt man mehr Quecksilberchlorid hinzu, so fällt Quecksilberjodid mit rother Farbe nieder, und ein neues Atomgewicht Quecksilberchlorid fällt das Jod vollständig aus. Löst man daher 0,421 Grammen Quecksilberchlorid in einem bestimmten Volumen Wasser, z. B. 1 Litre, und 1 Gramm des zu prüfenden Salzes ebenfalls in 1 Litre Wasser auf, so ist das Verhältniß so gewählt, daß beide Volumina von beiden einander ohne Fällung zersetzen; enthielt aber das Jodkalium ein anderes Salz, so wird in demselben Verhältniß weniger von der Quecksilber-Lösung gebraucht. Man nimmt z. B. mit einer graduirten Pipette 50 C. Centimeter vom Jodsalz und ebenfalls 50 C. C. von der Quecksilberlösung, und läßt letztere tropfenweise in erstere fallen, so lange als sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auflöst, und hört auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln röthlich unklar ist. War das Salz rein, so ist die ganze Menge verbraucht, war es unrein, so bleibt ein so großer Theil vom Volumen der Flüssigkeit übrig, als die Menge der fremden Einmischung vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Henry d. j. \*) hat gezeigt, daß durch Zusammenschmelzen von Jodkalium und chlorsaurem Kali, bei sehr gelinder Hitze, jodsaures Kali entsteht.

---

\*) Journ. de Pharm. XVIII. 345.

Diese Bildungsweise ist schon längst bekannt gewesen (vergl. Jahresb. 1828, p. 119.).

**Cyankalium.**

Ueber das Cyankalium sind von Geiger folgende sehr interessante Beobachtungen gemacht worden \*). Schmilzt man wasserfreies Cyaneisenkalium bei Rothglühhitze in einer Retorte, so lange sich noch Stickgas entwickelt, und läßt dann langsam erkalten, so besteht die zurückbleibende Masse aus Kohleneisen, aufsitzend an den Seiten und dem Boden des Gefäßes, und Cyankalium, wovon der unter dem Schmelzen klar gewordene Theil eine Masse von kubischen Krystallen ausmacht, wovon bis zu  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht des angewandten Salzes rein und frei von Kohleneisen abgeschieden werden können. In Glas kann der Versuch nicht gemacht werden, weil es die Hitze nicht aushält. Geiger wandte eiserne Gefäße an. Durch eine viel höhere Temperatur fängt auch das Cyankalium an unter Stickgas-Entwicklung zersetzt zu werden. Die Masse enthält alsdann freies oder mit Kohle verbundenes Kalium, und entwickelt beim Uebergießen mit Wasser Stickgas. Aus dem zusammengeschmolzenen Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen löst man ersteres mit kaltem Wasser auf, filtrirt sogleich und dampft in einer Retorte oder am besten unter der Luftpumpe ab, worauf zuletzt Cyankalium in octaëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, anschießt. Wird die Auflösung durch Kochen in einer Retorte abgedampft, so entwickelt sich Ammoniak, und die Mutterlauge enthält freies und ameisensaures Kali, dessen Bildung in diesem Falle Geiger gleichzeitig mit Pelouze entdeckte. In offener Luft bildet sich kohlensaures Kali und es entwickelt

---

\*) Annalen, der Pharm. I. 44.

kelt sich Blausäure. Ohne Wärme entsteht in der Auflösung kein Ameisensaures, sondern nur Kohlensaures Kali. Das krystallisirte reine Cyankalium schmilzt leicht in der Glühbitze zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt. Es ist zerfließlich und muß vor dem Luftzutritt wohl verwahrt werden, weil es, sobald es feucht wird, unaufhörlich unter Abdunstung von Blausäure zersetzt zu werden anfängt. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, Alkohol von 94 Proc. löst im Kochen kaum  $\frac{1}{100}$  auf. 78 p. c. nimmt etwas mehr auf, und dann vermehrt sich das Lösungsvermögen mit dem Wassergehalt. Bleibt die Auflösung des Cyankaliums lange mit dem Kohleneisen stehen, oder wird sie damit gekocht, so bildet sich Kali und Cyaneisen, welches vom Cyankalium zu Cyaneisenkalium aufgelöst wird.

Duflos \*) hat eine Bereitungsart des Schwefelcyankaliums angegeben, die, wenn gerade nicht in practischer, doch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Sie besteht darin, daß man eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Kalium-Trisulfuret,  $K_2S_3$ , gerade auf fällt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Gewöhnliche Schwefelleber, in Auflösung mit Berlinerblau digerirt, gibt Cyaneisenkalium. Auf trockenem Wege hat es Duflos nicht versucht. Wahrscheinlich erhält man dann Schwefelcyankalium, Schwefeleisen und Schwefelkohlenstoff.

Schwefel-  
cyankalium.

Nach Döbereiner \*\*) geht die Zersetzung des chlorsauren Kali's im Schmelzen so lange leicht vor sich, bis es 5 Atome Sauerstoff von den 6 Atomen,

Chlorsaures  
Kali.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 238.

\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 236.

die es geben kann, entwickelt hat. Alsdann dickt es sich, und braucht nun zur vollständigen Zersetzung eine höhere, bis zur Glühhitze gehende Temperatur. Die Masse besteht alsdann aus 1 At. Lithium, 1 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor, oder aus 1 At. überchlorsaurem Kali und 7 At. Chlorkalium. Wird sie nun mit ungefähr dem gleichen Volumen reinem Mangansuperoxyd vermischt, wird sie bei gelinder Hitze und unter Entwicklung von Licht und Wärme zersetzt, so daß sie in schmelzenden Flufs geräth. Das Superoxyd wird dabei nicht verändert. Sand thut nicht dieselbe Wirkung.

Saures weinsäures Kali.

Brandes \*) und Wardenburg haben die Löslichkeit des sauren weinsäuren Kali's bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Nach ihnen beträgt bei  $+100^{\circ}$  100 Theile Wasser 6,68 Th. Salz, bei  $+75^{\circ} = 4,55$  Th., bei  $+50^{\circ} = 2,64$  Th., bei  $+25^{\circ} = 1,12$  und bei  $+19^{\circ} = 0,49$  Th. Der Sprung zwischen  $25^{\circ}$  und  $19^{\circ}$  ist bemerkenswert. Die Bestimmung geschah auf die Weise, daß eine bei einer höheren Temperatur gesättigte Auflösung bis zu der gesuchten Temperatur abkühlte. Allein dies kann Fehler mit sich führen, deren Vermeidung nicht in der Willkühr des Beobachters steht, denn in den meisten Fällen braucht eine Flüssigkeit längere Zeit, um das Aufgelöste abzusetzen, um sich durch Umschütteln mit einem fein getheilten Körper zu sättigen. Wir sehen ja Krystallisationen bisweilen erst nach mehreren Tagen eintreten. Hierdurch ist es nicht möglich, daß zwei Beobachter gleiche Resultate bekommen. Ein anderer Umstand, auf den B. und W. selbst aufmerksam machen, ist, daß eine Flüssigkeit, die man hier

\*) Annalen der Pharm. I. 7.

stellt hat, bis die Krystallisation beendigt ist, bisweilen weniger aufgelöst behält, als sie bei dieser Temperatur von demselben Körper in Pulverform auflösen kann. So fanden sie, daß Wasser von  $+19^{\circ}$  Temperatur 0,54 eines Procents seines Gewichts Salz, womit es in Pulverform geschüttelt wird, auflöst.

Duflos \*) hat die Zusammensetzung der Verbindungen untersucht, die von saurem weinsauren Kali mit Borsäure und mit Borax erhalten werden, und durch eine sehr einfache und, wie es scheint, zuverlässige Methode ihre Zusammensetzung bestimmt. Diese Methode besteht darin, daß er ein gewisses Gewicht Borsäure oder borsaures Natron und saures weinsaures Kali im Ueberschuß anwandte und beobachtete, wie viel von letzterem ungelöst blieb, wenn beide mit 7 Mal so viel Wasser, als das weinsaure Kali wog, digerirt wurden, worauf die erhaltene Verbindung geglüht und der Borsäure- und Alkali-Gehalt darin bestimmt wurde. — Die Resultate dieser Untersuchung sind: 1) Daß sich saures weinsaures Kali und saures weinsaures Natron in einem solchen Verhältniß mit Borsäure vereinigen, daß sich 2 Atome vom weinsauren Salz mit 1 Atom Borsäure verbinden; indem sie dabei ihr chemisch gebundenes Wasser verlieren, und eine Verbindung bilden, die man aus 2 At. neutralem weinsauren Kali und 1 At. einer Verbindung von 1 At. Borsäure mit 2 At. Weinsäure zusammengesetzt betrachten kann, oder in 100 Th. aus:

Borax-Weinstein u. Cremor tartari solubilis.

	$\text{Bo } \bar{\text{T}}^2 + 2 \text{K } \bar{\text{T}}$	$\text{Bo } \bar{\text{T}}^2 + 2 \text{Na } \bar{\text{T}}$
Weinsäure	61,824	66,590
Borsäure	16,223	17,703
Alkali	21,953	15,707.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 191. 388.

Wird dieses Salz mit saurem weinsauren Kali gekocht, so löst es noch einmal so viel davon auf, als es bereits enthält, und ohne dafs sich nachher beim Erkalten etwas absetzt; wird aber der größte Theil des Volumens der Flüssigkeit eingedampft, so krystallisirt die neu hinzugekommene Menge wieder gänzlich heraus.

2) Dafs ein Aequivalent oder Atomgewicht Borax 3 Aequivalente saures weinsaures Kali in Wasser löslich macht, und dafs in dieser Verbindung das saure Salz seinen Wassergehalt behält. Dulong gibt dafür die Zusammensetzungsformel  $\text{BoT} + \text{NaT} + 3\text{KT} + 3\text{H}$ , was 21,184 Kali, 4,679 Natron, 10,437 Borsäure, 59,661 Weinsäure und 4,039 Wasser ausmacht. Diese Zusammensetzungsformel, die im Ganzen nur die der weinsauren Borsäure-Verbindung mit einer doppelten Atomenanzahl des neutralen weinsauren Alkali's ist, hätte hier controlirt zu werden verdient durch Hervorbringung eines entsprechenden Salzes, durch Zusatz von 2 Atomgewichten des weinsauren Alkali's zu jedem der beiden ersten Salze. Es ist zu bemerken, dafs die Analyse des letzteren Salzes gänzlich, und unter den ersteren Salzen die des Kalisalzes sehr nahe mit den Analysen von Dulk übereinstimmt (Jahresb. 1833, p. 129.). Dieser Punkt scheint also nun als abgemacht betrachtet werden zu können.

Ammoniak  
mit Chlorschwefel.

H. Rose \*) hat die Verbindung untersucht, die durch Sättigung von Chlorschwefel ( $\text{SCl}$ ) mit Ammoniakgas entsteht. Der Chlorschwefel wird zuerst roth und zerfällt dann zu einem dunkelrothen Pulver, welches in der Luft feucht und weifs wird, und sich mit Hinterlassung von Schwefel in Wasser löst.

\*) Poggend. Annal. XXIV. 396.

Es besteht aus 79,76 Chlorschwefel und 20,24 Ammoniak,  $= \text{ClS} + \text{NH}^3$ .

Derselbe \*) hat ferner die Verbindung untersucht, die entsteht, wenn Phosphor-Superchlorür und Superchlorid mit Ammoniakgas gesättigt werden. Schon H. Davy hatte auf das sonderbare Verhalten dieses Körpers aufmerksam gemacht, und einen Theil dieser Angaben hat Rose bestätigt, in anderen Abweichungen gefunden. Ich werde jedoch jetzt hier diesen Gegenstand übergehen, da nach einer Mittheilung von Hrn. Rose diese Verbindungen ihn noch gegenwärtig beschäftigen, um erst später das Endresultat dieser Arbeit mittheilen zu können.

Ammoniak  
mit Chlor-  
phosphor.

Bekanntlich glaubte Mitscherlich bei seinen ersten Versuchen über isomorphe Salze gefunden zu haben, daß Kalisalze ohne Wasser isomorph wären mit dem Ammoniaksalz derselben Säure, wenn es 2 Atome Wasser enthielte. Da wasserfreie Haloïdsalze von Kalium und Ammonium isomorph sind, so machte dieses Verhalten bei den Sauerstoffsalzen eine Ausnahme. Nach einer Mittheilung von Mitscherlich haben ihm erneuerte Versuche mit Sicherheit gezeigt, daß die mit wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze derselben Säuren nur 1 Atom Wasser auf 1 Doppelatom Ammoniak enthalten. Sie können demnach als wasserfreie Salze mit Ammoniumoxyd  $= \text{NH}^4$  als Basis betrachtet werden. Mitscherlich hat dies sowohl in neutralen als sauren, in einfachen und in Doppelsalzen, worin diese Alkalien isomorphe Verbindungen bilden, bestätigt gefunden.

Zusammen-  
setzung der  
mit den Kali-  
salzen iso-  
morphen Am-  
moniaksalze.

Bucholz schlug bekanntlich eine neue Berei- Bereitung

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 308.



von Chlor-  
barium.

tungsweise des Chlorbariums vor, nämlich durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Baryt. Duflos \*) hat dieselbe in der Art abgeändert, das 15 Th. Schwerspathpulver, 9 Th. Chlorcalcium und  $3\frac{1}{2}$  Th. Kohlenpulver so lange zusammen geglüht werden, als man noch aus der dickflüssigen Masse Kohlenoxydgas entweichen sieht. Sie wird alsdann mit einem eisernen Spatel herausgenommen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgekaut. Hierbei erhält man eine Auflösung von Chlorbarium und einen unlöslichen Rückstand von Schwefelcalcium und Kohlenpulver. Das Chlorbarium muß zur Reinigung nochmals umkrystallisirt werden.

Ueber die Krystallform dieses Salzes sind von v. Kobell \*\*) einige Beobachtungen mitgetheilt worden.

Chlorigsaurer  
Kalkerde.

Zur Prüfung der chlorigsuren Kalkerde, wozu man sich gewöhnlich einer Auflösung von Indigblau in Schwefelsäure bedient, die aber mit der Zeit ihren Farbestoffgehalt verändert, hat Zenneck \*\*\*) eine Auflösung von sublimirtem Alizarin in Spiritus, als weniger der Veränderung unterworfen, vorgeschlagen. Man extrahirt nicht den Chlorkalk mit Wasser, sondern wendet ihn mit Wasser vermengt an. Die Ausführung dieser Prüfungsmethode, so wie sie von Zenneck angegeben ist, läßt viel zu wünschen übrig.

Verbind. von  
kohlens. Kalk  
mit kohlens.  
Natron und  
Wasser.

Zu dem, was im vorigen Jahresbericht, p 137, über eine wasserhaltige kohlensaure Kalkerde angeführt wurde, kann noch folgende Beobachtung von

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 236.

\*\*) A. a. O. IV. 208.

\*\*\*) Pharm. Centralblatt, III. 193.

Bauer \*) hinzugefügt werden. Derselbe fand, daß eine Lösung von kohlensaurem Natron, welches auf pyrochemischem Wege bereitet, aber mehrere Male umkrystallisirt worden war, die  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Salz enthielt, eine kleine Menge eines blendend weißen, krystallinischen Pulvers absetzte, während sie einer Temperatur von ungefähr  $+3^{\circ}$  ausgesetzt war. Diese Substanz bestand aus 34,10 kohlensaurem Kalk, 36,2 kohlensaurem Natron und 29,8 Wasser,  $= \text{Na}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$ . Dieselbe Verbindung ist als Mineral gefunden worden (Jahresb. 1828, p. 178.). Eine kleine Abweichung im Wassergehalt ist wohl eine Folge eines Fehlers im Versuche auf der einen oder der anderen Seite. Die fossile Verbindung enthielt 6 Atome Wasser.

Otto \*\*) hat die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde analysirt, und hat dafür dieselbe Zusammensetzung wie Wach \*\*\*) gefunden, nämlich  $\text{Mg}^2\ddot{\text{P}} + \text{NH}^3 + 7\text{H}$ . Derselbe fand, daß das Manganoxydul ein ähnliches Salz bilde. Es wird auf dieselbe Art dargestellt, am besten in der Wärme. Wenn zu dem Gemische von Chlormangan und phosphorsaurem Natron Ammoniak gesetzt wird, so ist der sich bildende Niederschlag zuerst schleimig, wird aber bald blättrig krystallinisch, wie das Talkerdesalz. Bisweilen erhält man ihn roth. Er hat ganz dieselbe Zusammensetzungsformel.

Phosphors.  
Ammoniak-  
Talk u. phos-  
phorsaures  
Ammoniak-  
Mangan.

v. Bonsdorff †) hat gefunden, daß das Chloraluminium, erhalten durch Auflösung von Thonerdehydrat in Salzsäure, durch freiwillige Verdunstung

Chloralumi-  
nium mit  
Krystallwas-  
ser.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 367.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 288.

\*\*\*) Jahresb. 1832, p. 146.

†) Privatim mitgetheilt.

in trockner Luft, z. B. in einem geheizten Zimmer bei  $-15^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  kalter äusserer Luft, in regulären sechseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen krystallisirt erhalten werden kann. Im Glühen wird es zersetzt und in Thonerde verwandelt, welche die Form der Krystalle ganz unverändert beibehält. Es besteht aus 11,33 Aluminium, 43,97 Chlor und 44,70 Wasser,  $=\text{AlCl}^3 + 12\text{H}$ .

Chloraluminium mit Ammoniak u. mit Phosphorwasserstoff.

H. Rose \*) hat das Verhalten des wasserfreien Chloraluminiums zu Ammoniak und Phosphorwasserstoff untersucht. Beide daraus hervorgehende Verbindungen sind fest und sublimirbar. Es ist schwer, das Chloraluminium völlig mit den Gasen zu sättigen, weshalb bei der Analyse Resultate erhalten wurden, die nicht genau mit gewöhnlichen Verbindungs-Propportionen übereinstimmten.

Eisenchlorid mit Phosphorwasserstoff u. mit Ammoniak.

Derselbe \*\*) fand ferner, dass sich Eisenchlorid mit Ammoniakgas zu einer rothen, im Wasser löslichen Masse verbindet, die theilweise sublimirbar ist, indem sie sich in ein Doppelsalz verwandelt und Eisenchlorür zurücklässt. Sie ist im Wasser löslich und wird an der Luft feucht. Sie besteht aus 90,34 Chlorid und 9,66 Ammoniak,  $=\text{FeCl}^3 + \text{NH}^3$ , enthält also ein einfaches Ammoniak-Atom. Mit Phosphorwasserstoff ist das Eisenchlorid nicht verbindbar. Es entsteht damit Salzsäure und Phosphoresen  $=\text{FeP}$ .

Berlinerblau.

Liebig \*\*\*) gibt folgende Bereitungsart des Berlinerblaus als besonders vortheilhaft und als diejenige an, wodurch das sogenannte Pariserblau erhalten wird. Man löst 11 Theile Eisenvitriol in

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 295.

\*\*) A. a. O. pag. 301.

\*\*\*) A. a. O. pag. 364.

Wasser, theilt die Lösung in zwei Hälften, setzt zu der einen 2 Theile Salzsäure, und dann so viel von einer Chlorkalk-Lösung, daß alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird; alsdann mischt man die andere Hälfte der Vitriollösung hinzu, und fällt das Gemisch mit einer Lösung von 10 Th: Cyaneisenkalium. — Auch kann man die Vitriollösung mit der vom Cyaneisenkalium vermischen, und dann erst die Chlorkalklösung zusetzen, bis das Gemisch tief dunkelblau geworden ist, worauf man so viel Salzsäure zusetzt, daß das Gemische sauer wird; alsdann filtrirt man, wäscht aus und vermischt die Farbe vor dem Trocknen mit ein wenig Gummiwasser, wodurch sie sich nachher besser im Wasser vertheilt.

Duflos \*) hat das im vorigen Jahresbericht, p. 147., erwähnte, von Mosander entdeckte Salz aus Cyaneisenbarium und Cyaneisenkalium auch von seiner Seite gefunden und beschrieben. Er fand darin 3 At. Wasser.

Cyaneisen-  
barium.

Dumas \*\*) hat gezeigt, daß Zinnchlorid bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff absorbiert, ohne seine Flüssigkeit zu verlieren. Dumas untersuchte nicht, ob sich hierbei Salzsäure bildete, vermuthet es aber, weil die Verbindung keinen Wasserstoff enthielt. Versucht man, sie zu destilliren, so geht Zinnchlorid über und es bleibt Musivgold zurück. In Wasser getropft, zersetzt sie sich auf dieselbe Art. Nach Dumas besteht sie aus 2 At. Zinnchlorid und 1 At. Musivgold  $\equiv \text{Sn} + 2\text{SnCl}^2$ . Sie ist eine Art basischen Salzes, allein basisch durch eine Schwefelbasis. Das Quecksilber bildet mehrere solche.

Zinnchlorid  
u. Schwefel-  
wasserstoff.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 233.

\*\*) Journ. de Ch. medic. VIII. 748.

Zinnchlorid  
u. Phosphor-  
wasserstoff.

Nach H. Rose \*) absorbiert das Zinnchlorid Phosphorwasserstoff, ohne davon zersetzt zu werden. Die Verbindung ist fest. Wasser entwickelt daraus, wie gewöhnlich, Phosphorwasserstoffgas, und versucht man sie zu sublimiren, so erhält man Salzsäure und Phosphor, und es bleibt Zinnchlorür zurück. Sie besteht aus 1 Doppelatom Phosphorwasserstoff und 3 At. Zinnchlorid  $= \text{PH}^3 + 3 \text{Sn-Cl}^2$ .

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Rose auch die Verbindung des Zinnchlorids mit Ammoniak; er fand seine früheren Versuche, die  $\text{Sn-Cl} + \text{NH}^3$  gaben (Jahresb. 1831, p. 155.), völlig richtig, dagegen die Angabe von Persoz (Jahresb. 1832, p. 153.), dass sie 2 Doppelatome Ammoniak enthalte, unrichtig.

Zinnchlorür.

Vogel \*\*) hat die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs auf verschiedene Metall-Oxyde und Salze untersucht. Er fand, dass es die Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, besonders mit Hülfe der Wärme, zu metallischem Quecksilber reducirt. Wird dem Quecksilberoxyd nicht Salzsäure zugesetzt, so ist das reducirt mit vielem basischen Zinnsalz gemengt. Zinnober veranlasst die Entwicklung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff; die Producte dieser Zersetzung sind verwickelt. — Quecksilbercyanid gibt viel Blausäure und einen schwarzen Niederschlag, den Vogel für ein Gemenge von metallischem Quecksilber und Zinnoxyd hält, der aber gewiss etwas Anders ist. Die Bleioxyde geben Zinnoxyd und Chlorblei. Quecksilberoxyd und seine Salze werden zu Oxy-

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 159.

\*\*) Journ. de pharm. XVIII. 295.

dal und entsprechenden Verbindungen reducirt. Sein Verhalten zu Wismuthoxyd ist schon angegeben.

Von Bischof \*) ist die Löslichkeit des Chlorbleis in kaltem Wasser bestimmt worden. Nach ihm löst es sich nur sehr langsam bis zur völligen Sättigung auf, und zu 1 Th. Chlorblei sind 135 Th. Wasser erforderlich. Salzsäure oder Chlorcalcium im Wasser vermindern bedeutend die Löslichkeit des Salzes, besonders das Chlorcalcium, welches aus der gesättigten Lösung den größten Theil des aufgelösten niederschlägt. Alkohol von 94 Proc. löst nichts auf; Alkohol von 76 Proc. etwas wenig, und noch schwächerer um so mehr, je wasserhaltiger er ist.

Chlorblei,  
dessen Löslichkeit in  
Wasser u.  
Alkohol.

Ein Doppelsalz von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurer Kalkerde ist von Ettling \*\*) beschrieben und analysirt worden. Dieses Salz bildet große, schöne, dunkelblaue Krystalle, und wird leicht erhalten, wenn die Auflösungen beider Salze in richtigem Verhältniß mit einander vermischt werden. Es besteht aus  $\text{Ca}\bar{\text{A}} + \text{Cu}\bar{\text{A}} + 8\text{H}$ .

Doppelsalz  
von Essig-  
säure mit  
Kupferoxyd  
u. Kalk.

Die im Jahresbericht 1832, p. 187., angegebene Bereitungsweise des Cyanquecksilbers ist von Duflos \*\*\*) wesentlich verbessert worden durch Anwendung von Cyaneisenbarium oder Cyaneisenblei. Zu  $37\frac{1}{2}$  Th. trockenem schwefelsauren Quecksilberoxyd mischt man entweder 34 Th. Cyaneisenbarium oder 43 Th. Cyaneisenblei und das 10fache Gewicht kochenden Wassers, und kocht die Masse  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. In der Auflösung erhält man reines Cyanquecksilber, welches man durch Abdampfen krystal-

Cyanqueck-  
silber, Bereitungsart.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 77.

\*\*) Annalen der Pharm. I. 296.

\*\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 212 u. 236.

lisirt, und auf dem Filtrum bleibt schwefelsaure Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd mit Eisencyanür, welches allmählig in basisches Berlinerblau übergeht.

Chromsaures  
Quecksilber-  
oxydul.

Marx \*) gibt an, daß, wenn man eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, die Flüssigkeit bald nachher veilchenblau wird und salpetersaures Chromoxyd enthalte, dadurch gebildet, daß sich das Oxydul, auf Kosten einer Portion Chromsäure, zu Oxyd oxydirt hat.

Ameisensaures  
Quecksilber-  
oxydul.

Göbel \*\*) hat das Verhalten der Ameisensäure zu den Oxyden des Quecksilbers studirt. Ameisensäure löst Quecksilberoxyd auf, wenn sie wohl mit einander vermischt werden und man keinen Oxyd-Überschuß anwendet. Diese Auflösung enthält ein Oxydsalz, welches jedoch nicht in fester Form darstellbar ist, und selbst in dieser Auflösung sich bald zersetzt, unter Entwicklung von Kohlensäuregas und Absetzung von Krystallschuppen von ameisensaurem Quecksilberoxydul, mit denen sich die ganze Flüssigkeit erfüllt; wird die saure Flüssigkeit von diesen ausgepresst, so kann sie zur Bereitung von neuem Oxydulsalz angewendet werden. Wird die Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis sich Kohlensäuregas zu entwickeln anfängt, so geht die Umwandlung in Oxydulsalz um so rascher vor sich. Das ameisensaure Quecksilberoxydul bildet weißse, atlasglänzende Krystallschuppen, die reguläre sechsseitige Tafeln sind; es muß im Dunkeln und sehr rasch getrocknet werden, weil es im feuchten Zustande und durch den Einfluß des Tageslichtes unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 107.

\*\*) A. a. O. V. 154.

In trockenem Zustande geschieht dies nur sehr langsam. Bei  $+17^{\circ}$  bedarf es 520 Th. Wassers zur Auflösung; in warmem Wasser ist es viel löslicher, fängt aber dabei an zersetzt zu werden, und in der Siedhitze ist diese Zersetzung so vollständig, daß alles Quecksilber metallisch niedergeschlagen wird, und die Flüssigkeit dann nur Ameisensäure enthält. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich Kohlensäuregas, und es wird die Hälfte der Ameisensäure zerstört.

Göbel hat ferner gezeigt, daß ameisensaures Silberoxyd erhalten wird, wenn man mit etwas überschüssiger Ameisensäure versetztes ameisensaures Kali mit einer etwas concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt; das ameisensaure Silberoxyd scheidet sich dabei in kleinen sechseckigen und schiefen vierseitigen Tafeln ab. Waren die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so schlug sich nichts nieder; waren sie es zu wenig, so gestand das Ganze zu einem käseartigen Magma. Das Salz hat wenig Beständigkeit, am Licht färbt es sich und wird beim Trocknen bleigrau. Beim gelinden Erhitzen wird es wie das Quecksilbersalz zersetzt.

Nach Herschel's \*) Beobachtung entsteht in einer Auflösung von Platin in Königswasser, welche man mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und mit Kalkwasser vermischt hat, im Dunkeln kein oder nur ein sehr geringer Niederschlag; wird das Gemisch aber in den Sonnenschein gestellt, so bildet sich in Menge ein blafsgelber, fast weißer Niederschlag. Auch durch das Tageslicht wird derselbe hervorgebracht, aber nur langsam. Er entsteht nur durch den Einfluß des violetten Lichtes; er bildet sich daher nicht,

Ameisensaures Silberoxyd.

Platinchlorid mit Kalkwasser.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 262.



wenn die Flüssigkeit von einem rothen oder gelben Medium umgeben ist. Herschel hält mit Unrecht diesen Niederschlag für eine Verbindung bloß von Platinoxyd mit Kalkerde. Er ist in Salpetersäure löslich und fällt mit salpetersaurem Silber die gewöhnliche Verbindung von Chlorsilber und Platinoxyd, die Herschel für eine Verbindung von Silberoxyd mit Platinoxyd hält. Döbereiner \*) dagegen gibt an, sie sei eine Verbindung von  $\text{PtCl}_2 + \text{Pt} + 2\text{Ca}$ , ohne jedoch zu sagen, wie er zu diesem Resultat gekommen ist.

Verbindungen des Platins mit Jod.

Lassaigne \*\*) hat die Verbindungen des Platins mit Jod untersucht. Es ergab sich dabei, daß beide Körper nicht direct mit einander verbindbar sind. Wie lange man auch Platinschwamm mit Jod und Wasser kochen mag, so bildet sich keine Verbindung; auch dann nicht, wenn man das Platin mit einem verdünnten Gemische von Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure behandelt. Die einzige Art, die zum Ziel führt, ist die Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit Jodkalium.

Platinjodür.

Platinjodür,  $\text{PtJ}_2$ , wird erhalten durch Digeriren von Platinchlorür mit einer etwas concentrirten Auflösung von Jodkalium, oder durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Kochen damit. Das Chlorür wird dabei in ein schwarzes schweres Pulver verwandelt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser nichts Anderes als Platin und Jod enthält. Nach dem Trocknen bildet es ein kohlschwarzes Pulver, welches die Finger schwärzt, keinen Geruch und Geschmack hat, in der Luft unveränderlich und im Wasser und Alkohol unlöslich ist. Ungefähr bei dem Siedepunkt des Quecksilbers

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 293.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wird es in Jod und Platin zersetzt. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist es unlöslich. Jodwasserstoffsäure färbt sich roth damit, was, nach Lassaigne's Ansicht, in Folge der Bildung von Jodid und Reduction von Platin geschieht, indem er hinzufügt, daß es sich in diesem Falle wie Salzsäure zu Platinchlorür verhalte. Diefs ist unrichtig. Salzsäure löst das Chlorür mit rother Farbe; wahrscheinlich ist dasselbe mit dem Jodür und Jodwasserstoffsäure der Fall. Bestimmte Verbindungen mit anderen Jodüren konnten nicht hervorgebracht werden, wiewohl es schien, als habe Jodkalium die Eigenschaft, bei langem Kochen etwas Jodür aufzulösen; denn die Auflösung wurde gelbroth und das Jodkalium krystallisirte nachher blafs gelb.

Platinjodid,  $PtJ^2$ , wird erhalten, wenn ein bis zur völligen Neutralität abgedampftes Platinchlorid in Wasser gelöst und mit Jodkalium vermischt wird. Die Flüssigkeit wird ohne Niederschlag weinroth; erhitzt man sie aber, so trübt sie sich und setzt Platinjodid ab. Enthält sie überschüssige Säure, so entwickelt sich dabei viel Jod, sonst nicht. Das gefällte Jodid wird ausgewaschen und getrocknet. Es ist schwarz, schwärzt ab, ist etwas krystallinisch, und sieht dann wie gestossener Braunstein aus. Es ist in Wasser unlöslich, und wird davon nicht zersetzt, wie lange man es kochen mag \*). In Alkohol ist es ein wenig löslich; beim Verdunsten der

Platinjodid u.  
dessen Doppelsalze.

\*) Ce fait, sagt Lassaigne, est contradictoire à celui qu'a annoncé M. Berzelius dans son Traité de Chimie IV. 443. Ich bin jedoch nur Lassaigne's Angabe gefolgt, welcher im Journ. de Ch. medic. V. 334. äussert: Si l'on expose cette liqueur colorée à l'action de la chaleur, elle se trouble, laisse degager des vapeurs violettes et abandonne un jodure de platine à proportions définies. Erst in dieser letzteren Abhand-

Lösung bleibt nur Jodür zurück. Bis zu  $+131^{\circ}$  erhitzt, fängt es schon an in Jodür verwandelt zu werden. Von Säuren wird es nicht zersetzt, von Chlor wird es langsam in Chlorid verwandelt.

Durch Digestion mit Jodkalium bildet es ein Doppelsalz,  $KJ + PtJ^2$ , dessen Lösung dunkelroth ist, und die kleine 4seitige, rechtwinklige Prismen mit 4flächiger Zuspitzung absetzt; in Alkohol ist es unlöslich. Das Natriumsalz ist zerfließlich und in Alkohol löslich. Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, dunkelbraunen, quadratischen Tafeln. Die Doppelsalze mit Barium und Zink sind zerfließlich. In Jodwasserstoffsäure ist das Platinjodid löslich, und wird die Lösung im luftleeren Raum abgedampft, so krystallisirt saures Platinjodid, bestehend aus  $PtJ^2 + HJ$ . Dieses Salz bildet feine, schwarze Nadeln, ist geruchlos, schmeckt herbe und zusammenziehend, nicht sauer, und wird an der Luft etwas feucht. Bei der Destillation gibt es Jodwasserstoffsäure und Jod, und hinterläßt Platin von der Form der Krystalle. Mit einer Basis versetzt, gibt es ein nach der Formel des Kaliumsalzes zusammengesetztes Doppelsalz.

Titanchlorid  
mit Ammoniak  
u. mit Phosphor-  
wasserstoff.

H. Rose \*) hat das Verhalten des Titanchlorids zu Phosphorwasserstoff und Ammoniak untersucht. Das Phosphorwasserstoffgas wird ohne Zersetzung vom Chlorid absorbirt. Es wird anfänglich butterartig, gelb, und verwandelt sich alsdann in ein trocknes, braunes Pulver, welches an der Luft rasch Es dauert lange, bis das Chlorid mit Gas gesättigt ist. Rose hat diese Verbindung nicht analysirt.

lung erklärt Lassaigne, daß die Entwicklung von Jod von einem Ueberschuß von Säure herrühre.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 14.

Von Wasser wird sie unter Entwicklung des Gases zersetzt. Beim Erhitzen sublimirt sich ein Theil mit Hinterlassung von reducirtem Titan und Entwicklung von etwas Salzsäure- und Phosphorwasserstoffgas. Das Sublimat ist citrongelb und hat eine andere Zusammensetzung; es besteht nämlich aus Titanchlorid und einer ganz neuen Verbindung aus 1 At. Chlorwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}^3 + \text{ClH}$ , entsprechend den krystallisirten Verbindungen, welche Brom- und Jod-Wasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff bilden. Das Sublimat bestand aus  $\text{PH}^3 \text{ClH} + 3 \text{TiCl}^3$ , und verhielt sich zu Reagentien wie das unsublimirte. Bei wiederholter Sublimation erlitt es eine neue Zersetzung; mit Hinterlassung von Titan. — Die Verbindung des Titanchlorids mit Ammoniak ist ebenfalls braun. Nach Rose's Analyse ist sie  $\text{TiCl} + 2 \text{NH}^3$ , entgegen der Angabe von Persoz (Jahresbericht 1832, p. 152., wo ich auch zeigte, daß letzterer sein Resultat nach einem falschen Atomgewicht vom Titan eingerichtet hatte). Das Chlortitan-Ammoniak erleidet dieselbe Art von Zersetzung, wie das vorhergehende, es wird Titan reducirt, und das Sublimat ist ein Doppelsalz von Chlorammonium und Titanchlorid.

Rose \*) hat ferner gezeigt, daß das Antimon-  
superchlorid Phosphorwasserstoff absorbirt und da-  
mit einen rothen festen Körper bildet, unter Ent-  
wicklung von ein wenig Salzsäure. Wasser ent-  
wickelt das Gas wieder daraus. Mit Ammoniak gibt  
das Superchlorid eine Verbindung, die bräunlich ist,  
aber bei der Sublimation weiß wird, ohne sonst zer-  
setzt zu werden. Sie ist ziemlich luftbeständig.

Antimonsu-  
perchlorid  
mit Phos-  
phorwasser-  
stoff u. mit  
Ammoniak.

\*) Poggend. Annal. XXIV. 165.

Doppelsalz  
von saurem  
weins. Kali  
u. arseniger  
Säure.

Durch Auflösung von arseniger Säure in saurem weinsauren Kali hat Mitscherlich \*) ein dem Tartarus antimonialis ganz analog zusammengesetztes, aber anders krystallisirtes Doppelsalz erhalten.

Chemische  
Analyse.  
Silberprobi-  
rung auf nas-  
sem Wege.

Die im Jahresb. 1832, p. 191., erwähnte Anweisung über die Silber-Probirung auf nassem Wege ist nun herausgekommen unter dem Titel: *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide; par M. Gay-Lussac, membre de l'institut etc. Publiée par la commission des monnaies et médailles. Paris de l'imprimerie royale. 1832 \*\*).* Da ich bereits am angeführten Orte das Prinzip dieser Probir-Methode mitgetheilt habe, so brauche ich in Betreff der genauen Beschreibung des Einzelnen hier nur auf diese Arbeit zu verweisen. Die Direction der königl. Münze in Stockholm hat von Paris den vollständigen Apparat für diese Probirung kommen lassen, um sie wahrscheinlich ebenfalls einzuführen.

Fällung von  
Verbindun-  
gen aus einem  
Lösungsmittel,  
worin sie  
ungleich lös-  
lich sind.

Gay-Lussac \*\*\*) hat auf ein, wie er glaubt, früher nicht angewandtes Mittel, gewisse Körper von einander zu trennen, aufmerksam gemacht. Es gründet sich auf folgenden Umstand: wenn eine Verbindung in einer stärkeren Säure, zum Beispiel Salpetersäure oder Salzsäure, aber nicht in Essigsäure löslich ist, und aufer diesem noch ein anderer auch in Essigsäure löslicher Körper von der Salz-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 205.

\*\*) Von Liebig im Deutschen herausgegeben unter dem Titel: Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, von Gay-Lussac. Mit 6 Kupfern. Braunschweig 1833.

\*\*\* ) A. a. O. XLIX. 323.

säure aufgenommen ist, so kann der erstere durch Zusatz von essigsaurem Kali gefällt werden, während der letztere aufgelöst bleibt. Sind z. B., sagt Gay-Lussac, in Salzsäure phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk aufgelöst, und man setzt zu dieser Lösung essigsaures Alkali, so wird das phosphorsaure Eisenoxyd niedergeschlagen und der phosphorsaure Kalk bleibt aufgelöst. — Dafs dieses Prinzip zur Scheidung von Körpern zuweilen anwendbar sei, erleidet keinen Zweifel; es ist aber höchst unsicher, wovon das von Gay-Lussac angeführte Beispiel einer der besten Beweise ist. Lange vor ihm hat sich Mitscherlich dieser Eigenschaft der Essigsäure bedient, um aus einer Lösung, die Phosphorsäure oder Arseniksäure enthält, mittelst essigsauren Bleioxyds diese Säuren in einem bestimmten Verbindungspunkt mit dem Blei auszufällen, darauf gegründet, dafs Essigsäure das arseniksaure oder phosphorsaure Bleioxyd nicht weiter als bis zur Bildung des gewöhnlichen basischen Salzes zu zersetzen vermag; aber mit essigsaurem Baryt wollte es nicht glücken, da dieser Gemenge von basischem und neutralem Salz niederschlug, je nach der grösseren oder geringeren Menge von freier Säure in der Flüssigkeit. In dem von Gay-Lussac angeführten Beispiel können das phosphorsaure Kalk- und Eisen-Salz nur in zwei Fällen richtig getrennt werden, nämlich 1) wenn das Eisenoxysalz als basisches Salz niedergefallen ist und dabei hinreichend viel Phosphorsäure in der Flüssigkeit gelassen hat, um mit der Kalkerde ein saures Salz zu bilden; oder 2) wenn die Menge des Eisenoxys so grofs ist, dafs es als basisches Salz alle Phosphorsäure mit niederschlägt. Zwischen diesen beiden Voraussetzungen erhält man in dem Niederschlag stets mehr oder

weniger phosphorsauren Kalk, worauf eben sowohl auch die ungleiche Reichhaltigkeit der Flüssigkeit an Essigsäure und ihre Concentration Einfluss hat. Es würde also oft zu Irrthümern führen, wollte man sich in anderen Fällen, als solchen, wo sie nur der einzige Ausweg bleiben, solcher indirecter Mittel bei analytischen Untersuchungen bedienen. Im Uebrigen macht Gay-Lussac noch darauf aufmerksam, dass man aus einer Lösung, aus der man mit Schwefelwasserstoff die gewöhnlich dadurch fällbaren Metalle gefällt hat, nach Zusatz von essigsaurem Kali bis zur völligen Sättigung der Mineralsäure mit Alkali auch solche niederschlagen könne, die sonst von diesem Gas nicht gefällt werden, wie namentlich Eisen; dass Mangan und Zink aus ihren essigsauren Salzen gefällt werden, war schon früher bekannt.

Trennung  
von Thonerde  
und  
Beryllerde.

Berthier \*) hat die Anwendung der schwefligen Säure als ein chemisches Scheidungsmittel kennen gelehrt, welches von grossem Werth zu sein scheint. Die Fälle, wo er sie anwendet, sind folgende:

1) Zur Trennung von Thonerde und Beryllerde. Nachdem man bei der Analyse des Beryll diese beiden Erden abgeschieden, zur Abscheidung des Eisens in kaustischem Kali aufgelöst und wieder niedergeschlagen hat, rührt man sie noch feucht mit Wasser an, und leitet einen Strom von Schwefligsäuregas hinein (entwickelt aus Schwefelsäure und Kohle), bis alles aufgelöst ist. Wird nun diese Auflösung in einem Kolben gekocht, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt, so fällt die Thonerde als ein ziemlich schweres, basisches Salz nieder, und die Beryllerde bleibt aufgelöst. Diese Me-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 362.

bode scheint schärfer zu sein, als die gewöhnliche mit kohlensaurem Ammoniak<sup>4</sup>, so viel ich aus einem, von Dahlström in meinem Laboratorium angestellten Versuch schliessen kann.

2) Zur Trennung von Zirkonerde und Eisen-  
oxyd. Bekanntlich ist dies lange eine schwierige Aufgabe gewesen, deren Lösung jedoch auf einigen Umwegen vollkommen gelang. Die Methode von Berthier aber scheint alle übrigen zu übertreffen. In eine eisenhaltige Zirkonerde-Lösung leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas, fällt dann mit Ammoniak und lässt die Flüssigkeit sich klären. Auch kann man direct mit einem Gemische von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat (Hydrothionammoniak) fällen; aber in beiden Fällen muss die Flüssigkeit nach dem Klären gelblich sein und überschüssiges Schwefelsalz enthalten, weil sonst nicht alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt ist. Man gießt die klare Flüssigkeit, so weit es geht, ab, und übergießt sogleich in der Flasche den Rückstand mit einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser. Das Schwefeleisen löst sich sogleich auf, und die Zirkonerde bleibt zurück. Die Flüssigkeit muss überschüssige schweflige Säure enthalten. Beträgt diese zu viel, so wird ein wenig Zirkonerde aufgelöst, welche durch Kochen der Flüssigkeit wieder erhalten wird, ebenfalls eisenfrei. Die ungelöste Erde wird alsdann gut ausgewaschen; sie enthält nun nichts Fremdes, ausser etwas mechanisch eingemengten Schwefel, der im Glühen weggeht.

Trennung der  
Zirkonerde  
von Eisen-  
oxyd.

3) Ganz auf dieselbe Art wird Titansäure von Eisenoxyd getrennt, mit dem Unterschiede, dass erstere in schwefliger Säure vollkommen unlöslich ist.

Trennung von  
Titansäure u.  
Eisenoxyd.

4) Wird ein eisenhaltiges Chromoxydhydrat in schwefliger Säure aufgelöst und in einer Retorte ge-

Trennung von  
Chromoxyd  
u. Eisenoxyd.



kocht, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, so fällt das Chromoxyd nieder und das Eisen bleibt als Oxydulsalz aufgelöst.

5) Berthier gibt an, daß Schwefelzink, so wie alle Schwefelmetalle, die Schwefelwasserstoff entwickeln, selbst die von Kobalt und Nickel, von schwefliger Säure aufgelöst werden. Da Schwefelzink wenig oder nicht von anderen Säuren angegriffen wird, so könnte diese Beobachtung für die Analyse anwendbar werden; allein ich habe gefunden, daß wenigstens das natürlich vorkommende Schwefelzink in schwefliger Säure unlöslich ist.

Trennung von  
Blei- u.  
Wismuth-  
oxyd.

Es sind schon mehrere, nur unvollkommen zum Ziel führende Wege zur Trennung von Bleioxyd und Wismuthoxyd versucht worden. Einen neuen hat Aug. Stromeyer \*) angegeben, der vielleicht dem Zweck vollkommen entspricht. Man löst beide

---

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 553. — Stromeyer führt hier an, in meinem Lehrbuche, so wie auch in anderen, sei angegeben, das Wismuthoxyd werde von kaustischem Alkali aufgelöst. Dieser Fehler, der bereits in der französischen Auflage berichtigt ist, und der durch Compilation von anderen älteren Verfassern entstanden war, ist, wie vielleicht viele andere, seit der ersten Auflage stehen geblieben, ohne von mir bei der Redaction der neueren bemerkt zu werden, bis ich von H. Rose darauf aufmerksam gemacht wurde. Ich habe jedoch unterdessen selbst eine Untersuchung angestellt, um zu finden, ob das Wismuth, ähnlich den Oxyden des Zinns, eine Tendenz zeige, eine Säure zu bilden; dabei ergab es sich aber, daß es auf nassem Wege mit Alkali ganz unvereinbar ist, so wie es sich auch nach dem Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalihydrat in der alkalischen Flüssigkeit ganz unlöslich und ganz in demselben Zustande; wie vorher, zeigte. Diese Versuche wurden im Zusammenhang mit denjenigen angestellt, die in den Abhandlungen der königl. Akad. d. Wissensch. für 1813 enthalten sind, wurden aber nicht beschrieben, weil sie ohne Resultat ausfielen.

Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Lösung mit kaustischem Kali im Ueberschuß und kocht sie damit, wobei das Wismuthoxyd, welches anfangs als Hydrat niederfiel, sein Wasser verliert und in Gestalt eines gelben Pulvers zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Glühen nichts verliert. Das Bleioxyd löst sich im Kali auf; diese Auflösung wird mit Säure so gesättigt, daß sich das Oxyd wieder auflöst, worauf es mit oxalsaurem Alkali niedergeschlagen wird. Die Auflösung, woraus das Wismuthoxyd niedergeschlagen wird, darf keine Salzsäure enthalten, weil der Niederschlag sonst eine gewisse Menge davon aufnimmt, die nicht durch Kali ausziehbar ist.

Bekanntlich ist es schwierig, vor dem Löthrohr die Reaction des Kupfers zu erhalten, wenn dasselbe mit Blei oder Wismuth gemischt ist. Diese Schwierigkeit hat Plattner \*) wegzuräumen gesucht. Man reducirt das kupferhaltige Bleioxyd oder Bleimetall auf der Kohle zu einem kleinen geschmolzenen Korn. Ungefähr doppelt so viel Borsäure dem Gewicht nach wird in einer Grube auf der Kohle zu Glas geschmolzen und das Korn so darauf gelegt, daß es halb die Säure, halb die Kohle berührt. Nun wird behutsam darauf geblasen. Das Blei oxydirt sich allein und löst sich in der Säure auf, die dasselbe nicht leicht im Reductionsfeuer fahren läßt. Auf diese Weise läßt sich das Blei so oxydiren, daß das zurückbleibende kleine Korn hinreichend stark kupferhaltig wird, um bei der Probe mit Phosphorsalz und Zinn die eigenthümliche Kupferreaction zu geben.

Kupfer in Blei vor dem Löthrohr zu entdecken.

v. Kobell \*\*) macht aufmerksam auf die Ei-Fällung von

\*) Pharm. Centralbl. III. 859.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 297.

**Silicaten** aus **Salzsäure** durch **kohlens. Kalk.** genschaft der kohlensauren Kalkerde, aus der reinen Lösung, die nach Auflösung gewisser, mit Alkali gebrannter Mineralien in hinreichend verdünnter Salzsäure erhalten wird, bestimmte Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde und Eisenoxyd niederschlagen. So wird z. B. aus einer solchen Auflösung vom Granat eine Verbindung gefällt, die  $\text{AlSi}$  ist, aus einer Auflösung vom Ilvait  $\text{FeSi}^2$ , und aus einer Auflösung vom Humboldtith  $\text{AlSi}^4$ .

**Apparat zum Trocknen.**

Ich habe einen Apparat beschrieben zum Trocknen von Substanzen, die bei Analysen gewogen werden sollen, der mir seinen Zweck gut zu erfüllen scheint und wohl ein unentbehrliches Instrument in einem Laboratorium werden möchte \*). Er besteht aus einem kleinen, doppelten kupfernen Kessel mit grossem und oben bedecktem Zwischenraum, in welchem Wasser im Kochen erhalten wird. Der innere Kessel ist zum Trockenraum bestimmt. Um daselbst den bei jedem Trocknen so wesentlichen Luftwechsel zu bewirken, ist ein Kupferrohr angebracht, welches sich ausserhalb des äusseren Kessels öffnet, eine Windung in dem Zwischenraum zwischen beiden Kesseln macht und in den inneren einmündet. Durch dieses Rohr wird Luft von Aussen in den inneren Kessel geleitet, und diese Luft bei ihrem Durchgang durch das mit kochendheissem Wasser umgebene Rohr bis zu  $+100^\circ$  erwärmt, bevor sie zu der zu trocknenden Substanz gelangt. Der innere Kessel ist mit einem Deckel bedeckt, versehen mit einer Oeffnung zur Ableitung der Luft und Feuchtigkeit. Soll eine Substanz im inneren Kessel

\*) K. Vet. Acad. Handl. für 1832, p. 142. u. Poggend. Annalen, XXVII. 304.

getrocknet werden, so wird das Wasser im äusseren über einer Spirituslampe in volles Kochen gebracht, und vermittelt des Blasebalgs des Glasblasetisches Luft zuerst durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, und von da in das, im inneren Kessel sich öffnende Rohr geblasen, so daß also das Trocknen in einem  $+100^{\circ}$  warmen Strom von wasserfreier Luft geschieht. In Betreff der sonstigen Einzelheiten verweise ich auf die von einer Abbildung begleitete Abhandlung.

An demselben Orte habe ich eine Methode beschrieben, vermittelt einer ganz einfachen Vorrichtung Körper einer anhaltenden bestimmten Temperatur zwischen  $+100^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  auszusetzen, muß aber hier in Betreff der Details auf die Abhandlung verweisen.

Apparat zur  
Erhaltung  
einer unver-  
änderlichen  
Temperatur  
zwischen  
 $+100^{\circ}$  und  
 $250^{\circ}$ .

## *Mineralogie.*

*Neue Mineralien,  
manganhaltige.*

Berthier \*) hat verschiedene manganhaltige Mineralien untersucht und darunter Verbindungen gefunden, die früher nicht sicher bekannt waren. Diese sind nämlich das Superoxydhydrat und ein Oxyd-Oxydul-Silicat, zu denen noch ein drittes, wenn auch an und für sich nicht neues, doch hinsichtlich der Zusammensetzung unbekannt gewesenes Mineral gerechnet werden kann.

*Mangansuperoxydhydrat.*

Das erste unter diesen Mineralien ist ein Mangansuperoxyd-Hydrat, von der Zusammensetzung wie ich sie oben, p. 122., für die von Mitscherlich künstlich hervorgebrachte Verbindung angegeben habe, nämlich  $MnH$ . Es ist bei Groroi im Depart. de la Mayenne, in Vicdessos, Depart. de l'Arriège, und in Cautern in Graubünden vorgekommen. Es ist nicht krystallinisch, hat eine dunkelbraune Farbe, gibt chocoladebraunes Pulver und ist ganz löcherig. Es ist mehr oder weniger mit Quarz, Thon und Eisenoxyd gemengt.

*Manganoxyd-oxydul-Silicat.*

Das zweite Mineral, aus Graubünden, bei Tinz in der Nähe von Coire, ist in Farbe und Bruch dem Chromeisen ähnlich, hart, schwer und spröde. Gibt graubraunes Pulver. Nach Berthier's Analyse enthält es Manganoxyd-Oxydul und Kieselerde in einem solchen Verhältniß, daß der Sauerstoffgehalt des ersteren doppelt so groß ist, als der der Kieselerde. Da Berthier das Manganoxydoxydul für eine besondere Oxydationsstufe hält, so hat es

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.

für ihn keine Schwierigkeit, dieses Mineral als ein basisches Silicat von diesem Oxyd zu betrachten. Gleichwohl ist es wahrscheinlich, daß das Mineral nicht eine Zusammensetzung nach bestimmten Proportionen, sondern wohl nur ein Gemenge von Oxydul-Silicat mit Oxyd oder mit Superoxyd sei. Eine für das von Berthier gefundene Verhältniß passende Formel wäre  $Mn^3 Si^2 + 3 Mn$ ; bei anderen Analysen aber fand er den Sauerstoffgehalt des Manganoxyds größer relativ zu dem der Kieselerde.

Das Resultat der beiden Analysen war:

Manganoxydul . . . .	0,707	0,589
Sauerstoffgas . . . .	0,061	0,056
Kieselerde (gelat.) . .	0,154	0,120
Eisenoxyd . . . . .	0,010	0,010
Thonerde . . . . .	0,010	0,010
Quarz . . . . .	0,028	0,190
	<u>0,970</u>	<u>0,975.</u>

Das dritte dieser Mangan-Mineralien stammt von Kalteborn in der Nähe von Siegen, und besteht nach 2 seiner Analysen aus:

Manganoxydul . . . .	0,544	0,505
Sauerstoffgas . . . .	0,112	0,104
Thonerde . . . . .	0,170	0,107
Eisenoxyd . . . . .	0,050	0,057
Quarz . . . . .	0,012	0,018
Wasser u. Verlust . .	0,112	0,129.

Das Bemerkenswerthe hierbei ist der Gehalt an Thonerde, die mit dem Manganoxyd verbunden ist und nicht eher aufgelöst wird, als bis das Oxyd durch Desoxydation in Säuren löslich wird, worauf sie beide zusammen aufgenommen werden. Dieses Mineral ist schwarzblau oder schwarz ins Bräunliche, und schaalig krummblättrig. Es ist nicht hart und schmutzt ab; Pulver braun. Berthier hält dieses

Mineral für eine Verbindung von Thonerde mit Mangansuperoxyd in einem solchen Verhältniß, daß letzteres 3 Mal so viel Sauerstoff als erstere nebst 1 Atom Wasser enthält, gemengt mit Manganoxyd- und Eisenoxyd-Hydrat. Wahrscheinlich ist auch dieses Mineral nur ein Gemenge; denn eine Verbindung von Thonerde mit einer Quantität Mangansuperoxyd, welche 3 Mal den Sauerstoff der Thonerde enthält, kann man für rein unmöglich erklären. Nimmt man dagegen an, das Eisenoxyd ersetze eine Portion Thonerde, so kommt ganz nahe die Formel  $\ddot{R} + 3\ddot{Mn} + 3\ddot{H}$  heraus, und dies stimmt noch besser überein, wenn man dabei zugibt, daß in dem ersten Glied auch etwas Manganoxyd mit inbegriffen sei, was wohl denkbar wäre.

Uwarowit.

Unter dem Namen *Uwarowit* hat Hefs \*) ein grünes Fossil von Bissersk beschrieben, welches für einen Dioptas gehalten wurde, welches aber, nach den von Hefs damit angestellten Versuchen, ein durch Chromoxyd gefärbter Granat ist. Das Mineral scheint unter die Edelsteine aufgenommen werden zu können; seinen Namen erhielt es nach dem Präsidenten der Petersburger Akademie der Wissenschaften Uwarow. Es unterscheidet sich jedoch in sofern vom Granat, daß es selbst im strengsten Löthrohrfeuer nicht schmilzt, nicht decrepitiert, und weder Farbe noch Aussehen verändert.

Phenakit.

Mit dem Beryll von Uralsk in Sibirien kommt ein Mineral vor, welches man, wegen seiner äußeren Aehnlichkeit mit rhomboëdrischem Quarz, für eine Varietät vom Quarz hielt; allein bei der Untersuchung vor'm Löthrohr fand Nordensköld \*\*),

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 388.

\*\*) Privatim mitgetheilt.

dafs es sich anders verhielt. Für sich war es zwar nicht schmelzbar, mit kohlensaurem Natron gab es aber auch kein klares Glas. In Borax und Phosphorsalz war es ebenfalls schwerlöslich. Hartwall analysirte es und fand, dafs es ein Beryllerde-Silicat war,  $GS^2$  oder  $BeSi^2$ , also ein ganz neues Mineral. Es ist in platten, farblosen Rhomboëdern, ähnlich den bei Freiberg vorkommenden Kalkspathkrystallen, krystallisirt. Die Rhomboëder hatten einen spitzen Winkel von ungefähr  $114^\circ$ , mit dem Anlege-Goniometer gemessen; es ist etwas härter als Quarz, und wird nicht von Säuren angegriffen. Nordensköld hat dasselbe *Phenakit* von  $\varphi\epsilon\nu\alpha\chi$ , Betrüger, genannt.

Fiedler \*) erwähnt eines noch nicht untersuchten Minerals, welches er *Chloritspath* genannt hat, und welches in Sibirien mit dem Diaspor vorkommt. Es gleicht dem Chlorit, ist aber dunkler, härter und grofsblättriger. Vor'm Löthrohr ist es nicht schmelzbar, verändert nicht sein Ansehen im Glühen und gibt wenig Wasser. Sein spec. Gew. ist 3,55. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Chloritspath.

Karsten \*\*) hat von Neuem die bekannte Eisenmasse untersucht, die im J. 1762 beim Pflastern einer Strafsse in Achen gefunden wurde, und die nun, seit 1814 erst näher beachtet, auf dem Hofe des Regierungspalastes zu Achen liegt. Zuerst wurde sie von Klaproth, und kurz darauf von Monheim in Achen untersucht. Letzterer fand 15 proc. Arsenik darin, und dieser Arsenikgehalt, den Klaproth nicht gefunden hatte, wurde von Stromeyer

Bekannte  
Mineralien.  
Achner Eisenmasse.

\*) Poggend. Annal. XXV. 327.

\*\*) Archiv für Mineralogie, Geognosie etc. von Karsten. V. 297.



bestätigt. Karsten hat diesen Arsenikgehalt auf den Wegen, auf denen die Gegenwart dieses Metalls der Entdeckung nicht entgehen darf, vergebens gesucht. Daraus wird es wahrscheinlich, daß die von Monheim und Stromeyer untersuchten Stücke eine zufällige Einmischung von Arsenikkies enthalten haben \*). Zu den mancherlei Vermuthungen über die Abstammung dieser Eisenmasse hat Karsten noch die hinzugefügt, daß sie eine sogenannte Ofensau sei. Da Karsten ihr Gewicht zu 7,5 Pfund berechnet, so fragt man billig, wie der Hofofen ausgesehen habe, in dem sich eine so große Ofensau bilden konnte. — Aus eigener Erfahrung kann ich hinzufügen, daß die Kruste von oxydirtem Eisen, womit diese Eisenmasse überkleidet ist, vor dem Löthrohr nicht die geringste Spur von Arsenikgeruch gibt, weder für sich, noch im Reductionsfeuer mit Borsäure.

Gediegen  
oder Meteor-  
Eisen, Mo-  
lybdän und  
Kupfer ent-  
haltend.

In einer der vorhergehenden ähnlichen, für Meteor-eisen angesehenen Eisenmasse von unbekannter Abstammung hat Stromeyer \*\*) außer Nickel und Kobalt, auch Molybdän und Kupfer gefunden, welche bisher noch nicht in Meteorsteinen vorgekommen waren. Nachdem die Masse vom Mechanikus Ap. in Göttingen angekauft und zum Theil in einzelnen Stufen von ihm wieder verkauft worden war, zeigt man bei der Versammlung der deutschen Naturforscher in Wien im Sept. 1832 an, daß sie auch Silber enthalte, und die vorherrschende Ansicht über

---

\*) Zu einer solchen Vermuthung hat Monheim's Angabe, daß wirklich Arsenikkies darin enthalten gewesen sei, gegeben (s. dessen Schrift: die Heilquellen von Achen, Burtscheid etc. Achen u. Leipzig 1829, p. 158).

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 439. V. 111.

die Natur der Eisenmasse schien dahin zu gehen, daß sie nicht Méteoreisen, sondern eine Eisensau sei.

Unter H. Rose's Leitung hat Ernst Hofmann \*) verschiedene natürlich vorkommende Arsenikmetalle, nämlich die Biarseniete von Eisen, Nickel und Kobalt untersucht. Außer diesen Metallen und Arsenik fand er variirende Mengen von Schwefel darin, dessen Gegenwart er der Einmischung von Schwefelmetallen zuschreibt, der jedoch wohl mit mehr Grund als Bestandtheil einer dem Kobaltglanz analogen Verbindung hätte berechnet werden müssen, wenigstens für diejenigen Metalle, die eine solche Verbindung bilden. Folgendes sind die Resultate seiner Analysen:

Natürliche  
Arsenikme-  
talle.

	Arsenikei- sen von Reichen- stein.	Arsenikei- sen von Sladming.	Arsenik- nickel von Schnee- berg.	Speisko- balt von Schnee- berg.	Arsenik- nickel von Tanne auf dem Harz.
Schwefel	1,94	5,20	0,14	0,66	11,05
Arsenik	65,99	60,41	71,30	70,37	53,60
Eisen	28,06	13,49	—	11,71	3,29
Nickel	—	13,37	28,14	1,79	30,02
Kobalt	—	5,10	—	13,95	0,56
Kupfer	—	—	0,50	1,39	—
Wismuth	—	—	2,19	0,01	—
Gangart	2,17	—	—	—	—
	<u>98,16</u>	<u>97,57</u>	<u>102,27</u>	<u>99,88</u>	<u>98,52.</u>

Wie auch die Verbindungen des Schwefels darin berechnet werden, so bleibt doch stets eine Quantität Arsenikmetall übrig, die durch die Formel  $RAs$  ausgedrückt werden kann, wovon jedoch das letztere Mineral auszunehmen ist, welches  $RAs^3$  gibt.

\*) Poggend. Annalen, XXV. 485.

**Arsenikglanz.**

Auf Veranlassung dessen, was ich im Jahresb. 1830, p. 192., in Betreff einer von Kersten angestellten Untersuchung des Arsenikglanzes von Palm-  
baum anführte, bei der er 3 proc. Wismuth und vielleicht eine Spur Tellur darin fand, und wogegen ich äusserte, dass dieses Mineral Schwefel enthalte, dessen Gegenwart Kersten läugnet, hat nun Kersten \*) als Beweis für die Richtigkeit seiner Untersuchung angeführt, dass Fischer in Breslau künstlich Verbindungen von Arsenik mit Wismuth hervorgebracht habe, welche vollkommen die Eigenschaften des Arsenikglanzes besitzen. Ich glaube hierbei erinnern zu dürfen, dass ich wohl einerseits die Möglichkeit eines Wismuthgehalts darin nicht geläugnet habe, wenn ich auf der anderen Seite bestimmt erkläre, dass das Mineral Schwefel enthält. Es kann beide enthalten, und wenn dem so ist, so ist doch Kersten's Analyse in so weit nicht richtig, als er den Schwefel übersah. Meine Bemerkung, dass Schwefel darin enthalten sei, ist folglich durch Fischer's Beobachtung nicht widerlegt. Das Mineral ist sehr selten, und dadurch also die Entscheidung der Frage durch Versuche erschwert. Inzwischen ist so wenig davon erforderlich, um sich von dem Schwefelgehalt zu überzeugen, dass es von Jedem, der das Mineral besitzt, leicht geschehen kann. Es ist davon nur ein Korn, nicht grösser als ein kleiner Stecknadelkopf, nöthig, und eine unten zugeschmolzene Glasröhre, gerade so weit, um das Korn auf den Boden gleiten zu lassen, um sich zu überzeugen, dass sich bei der ersten Einwirkung der Hitze ein rothbraunes, durchsichtiges Schwefelarsenik

---

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 492.

nik sublimirt, oder um Silber zu schwärzen, wenn man das Korn mit ein wenig Soda und Kohlenpulver vermischt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, bis alles Arsenik absublimirt ist, und den Rückstand alsdann mit einem Tropfen Wasser auf Silber legt.

Berthier \*) hat das Blättererz analysirt, und Blättererz. fand dafür folgende Zusammensetzung: Blei 63,1; Tellur 13,0, Gold 6,7, Antimon 4,5, Kupfer 1,0 und Schwefel 11,7. Dieses Resultat berechnet er zu: Tellurgold,  $\text{AuTe}^3$ , 19,7, Schwefelblei,  $\text{PbS}$ , 7,29, Schwefelantimon,  $\text{SbS}^3$ , 6,2, Schwefelkupfer,  $\text{CuS}$ , 1,2. Mit Hinweglassung des Schwefelkupfers, als zufälligen Bestandtheils, nimmt Berthier an, das Mineral könne entweder nach der Formel  $\text{AuTe}^3 + \text{SbS}^3 + 9\text{PbS}$  zusammengesetzt sein, oder es sei ein Gemenge von Schwefelblei mit einer aus den beiden ersten Gliedern zusammengesetzten Verbindung. Allein so wie diese Formel aufgestellt ist, enthält sie eine Unrichtigkeit. Eine Verbindung von 1 At. Antimon mit 3 At. Schwefel ist bis jetzt noch nicht bekannt, das gefundene Resultat nähert sich recht gut der Formel  $\text{SbS}^3 + 2\text{AuTe}^3 + 18\text{PbS}$ . Es hat keine Wahrscheinlichkeit für sich anzunehmen, ein so basischer Körper, wie das Schwefelblei, sei mit einem elektronegativen Schwefelmetall bloß gemengt. Es ist eher zu vermuthen, daß das Schwefelblei gleich vertheilt sei zwischen das Schwefelantimon und das Tellurgold, was die Formel  $\text{Pb}^3\text{Sb} + \text{Pb}^3\text{AuTe}^6$  geben würde. Das erste Glied hat etwas entsprechendes in der Zusammensetzung des Polybasits (Jahresb. 1831, p. 170.); das zweite ist, als bis jetzt noch nicht allein gefunden, bloß ver-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 150.

mithungsweise aufgestellt. Es ist natürlicherweise nicht möglich zu entscheiden, ob es ein Gemenge oder eine Verbindung ist, allein die Formel paßt ganz nahe zu dem von Berthier angegebenen Resultat.

**Schrifterz.** Bei einigen Versuchen, die ich anstellte, um auszumitteln, was für eine Art von Verbindung das sogenannte Schrifterz ist, habe ich gefunden, daß die aus Klaproth's Analyse abgeleitete einfache Formel nicht für die richtige gehalten werden kann. Ich besaß freilich eine zu geringe Menge Minerals, um eine vollkommene Analyse machen zu können; allein annähernd fand ich darin 51 bis 52 p. c. Tellur,  $11\frac{1}{2}$  Silber, 24 Gold,  $1\frac{1}{2}$  Blei. Das Uebrige war Kupfer, Eisen, Antimon, Schwefel und Arsenik. Ich führe dieß nur als einen Beweis an, daß die wahre Zusammensetzung dieses Minerals noch nicht bekannt ist.

**Braunstein,  
dessen Sauer-  
stoffgehalt.**

Untersuchungen über anwendbare Methoden zur Prüfung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins sind von Berthier \*) und von Duflos \*\*) angestellt worden. Der erstere hat mehrere Methoden geprüft, nämlich: 1) Zersetzung des Braunsteins mit Salmiak und Auffangung und Messung des Stickgases. 2) Zersetzung mit Schwefel- und mit Schwefelbarium. 3) Mit schwefliger Säure, und 4) mit Oxalsäure, welche letztere er, als die leichteste und sicherste, allen übrigen Methoden vorzieht. 1 Gramm Braunstein, zum feinsten Pulver gerieben, wird mit 4 bis 5 Grammen salpetersäurefreier Oxalsäure gemengt, in einem kleinen Gasentwicklungsapparat mit Wasser übergossen und gekocht. Das sich dabei bil-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.

\*\*) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV. 81.

dende Kohlensäuregas wird von Baryt aufgenommen und in kohlen sauren Baryt verwandelt, wovon 24,65 Th. 1 Th. aus dem Braunstein entbundenen Sauerstoff entsprechen. Diese große Gewichts-Differenz verleiht dieser Probe einen hohen Grad von Genauigkeit. Berthier fängt das Kohlensäuregas in einem enghalsigen Glaskolben von 0,5 Litre Inhalt und zur Hälfte mit gesättigtem Barytwasser gefüllt, auf. Während des Versuchs muß man beständig umschütteln, um nicht Kohlensäuregas zu verlieren.

Duflös zersetzt den Braunstein mit Salzsäure, und leitet das sich bildende Chlorgas in eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Chlorbarium, um damit schwefelsaure Baryterde zu bilden. Beide Methoden kommen also auf eins heraus, aber bei letzterer entspricht 1 Th. Sauerstoff im Braunstein nur  $14\frac{1}{2}$  Th. schwefelsaurem Baryt. — Es ist sonderbar, daß bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins fast alle Chemiker darauf hinaus gehen, dies auf indirectem Wege zu thun, während es doch so außerordentlich leicht ist, ihn auf directem Wege zu bestimmen, auf die Art, daß man ihn in einem solchen kleinen, vor der Lampe geblasenen Apparat glüht, wie ich ihn in meinem Lehrbuche bei Bestimmung von Glühverlusten, wobei Wasser und Gas zugleich weggehen, beschrieben habe \*). Der Gewichtsverlust des ganzen Apparats zeigt das Gewicht des Gases, und die Gewichtszunahme der kleinen, mit Chlorcalcium gefüllten Vorlage den Wassergehalt an. Der Versuch erfordert nur wenige Minuten.

Kersten \*\*) hat das sogenannte Kupferman- Kupferman-  
ganerz.

\*) Vergl. auch Berzelius Lehrbuch, 3te Auflage, Bd. III. p. 482. W.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 81.

ganerz von Schlackenwald untersucht, und darin 74,10 Manganoxyd, 4,8 Kupferoxyd, 20,10 Wasser, 1,05 Gyps, 0,3 Kieselerde, 0,12 Eisenoxyd und Spuren von Kali gefunden. Der Gyps kann mit Wasser ausgezogen werden. Kersten betrachtet dieses Mineral als ein neues Hydrat vom Manganoxyd,  $=\text{Mn} + 2\text{H}$ , gemengt mit Kupferoxyd und Gyps. So dürfte jedoch seine Zusammensetzung nicht genommen werden. Das Kupferoxyd ist hier gewiss eben, so gut in chemischer Verbindung mit dem Manganoxyd enthalten, wie Baryterde und Kali in anderen Arten, und der Theil des Manganoxyds, welcher mit Kupferoxyd verbunden ist, kann nicht mehr als Hydrat betrachtet werden.  $\text{Cu Mn}^3 + 6\text{Mn H}^2$ , oder vielleicht richtiger  $\text{Cu Mn}^3 \text{H}^9 + 3\text{Mn}^2 \text{H}^3$  stimmt einigermaassen mit den durch Kersten's Analyse gefundenen Zahlen überein.

#### Franklinit.

v. Kobell \*) hat gegen die im vorigen Jahresbericht, p. 183., angeführte Analyse des Franklinits von Abich einige Anmerkungen gemacht. Der Hauptpunkt davon ist, dass der Franklinit mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, was mit Manganoxyd und Eisenoxydul, in dem von Abich angegebenen Verhältniss, nicht geschehen kann. Wenn dies mit allem Franklinit statt findet, so verhindert dies doch nicht, dass er nach Abich's Formel,  $\text{R} + \text{R}$ , zusammengesetzt sein kann, wie auch v. Kobell zugibt; allein es zeigt, dass der Eisenoxydgehalt auf Kosten des Manganoxyds zu hoch ausgefallen ist. Uebrigens hat v. Kobell bei einer Analyse eines Magneteisens von Arendal, gegen seine frühere entgegengesetzte Behauptung (Jahresb. 1833, p. 180.), die

---

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 430.

Wahrscheinlichkeit zugegeben, daß der krystallisirte Magneteisenstein die Zusammensetzung  $\bar{R} + \bar{R}$  habe, wie seine Krystallisation andeutet.

v. Gerölt \*) berichtet aus Mexico, daß man in den beiden Vulkanen Papocatepetl und Iztaaccituatl ein der gewöhnlichen Glätte völlig ähnliches Bleioxyd gefunden habe, welches ein Product der früheren Thätigkeit dieser Vulcane zu sein scheint. Indianer hatten große Stücke davon gebracht, allein es war v. Gerölt noch nicht geglückt, eine so genaue Nachweisung der Fundorte zu erhalten, daß er sich selbst über die Richtigkeit der Angabe überzeugen konnte.

Natürliches  
Bleioxyd.

Kersten \*\*) hat das Uranpecherz untersucht, um zu bestimmen, ob die darin gefundene Kieselerde als Gangart oder als chemischer Bestandtheil in diesem Mineral enthalten ist. Ihre Menge ist sehr gering, dagegen ist aber auch der Sauerstoffgehalt im Uranoxydul so gering, daß es nur sehr weniger Kieselerde bedarf, um damit ein Silicat zu bilden. Kersten fand hierbei, daß sich bei der Auflösung des Minerals die Kieselerde in Körnern ausschied und in verschiedenen Versuchen verschieden ausfiel, woraus er schließt, daß sie zufällig dem Uranoxydul beigemengt sei. Im Uranpecherz von Johann-Georgenstadt und von Schneeberg fand er Spuren von Selen, welches dagegen im Uranpecherz von Joachimsthal nicht zu entdecken war.

Gaultier de Claubry \*\*\*) hat durch einige Versuche gezeigt, daß die rothe Farbe des Carneols

Farbe des  
Carneols und  
Hyacinths.

\*) Jahrb. d. Mineralogie u. Geognosie etc. von Leonhard und Bronn, III. 202.

\*\*) Poggend. Annalen, XXVI. 491.

\*\*\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 438.



nicht, wie man früher annahm, von Eisenoxyd herrührt. Nach diesen Versuchen ist sie eine Substanz, die im Feuer zerstört wird, unter Bildung von Kohlensäuregas verbrennt, und bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und ein kohlensäurehaltiges Gas gibt, während ein von fein vertheilter Kohle grau gefärbter Quarz zurückbleibt. Unter den Destillationsproducten war aber kein Ammoniak enthalten. Der Carneol hatte dabei 1,17 an Gewicht verloren. Gaultier erinnert, daß nach Berthier's schon früher gemachter Beobachtung, der Rosenquarz (von Quinci) ebenfalls durch eine verbrennliche organische Materie gefärbt ist. Da man weiß, daß die Farbe des Rosenquarzes mit der Zeit ausbleicht, so möchte wohl der Farbestoff in allem Rosenquarz organischen Ursprungs sein. Zunächst wäre nun dieser Farbestoff auszuziehen und zu isoliren. Richter \*) hat die Bemerkung gemacht, daß die Farbe des Hyacinths durch die Einwirkung des Sonnenlichtes in Braun übergeht.

Diaspor.

Fiedler \*\*) hat die Lagerstätte des sibirischen Diaspor's aufgesucht und hat gefunden, daß er Gänge im Urkalkstein ausmacht, die nicht weit von Ekatherinenburg im Marmorbruch bei dem Dorfe Kosobrod vorkommen.

Thon.

Mitscherlich \*\*\*) hat die verschiedensten Thonarten, vom Porzellanthon an bis zu dem in jüngeren Formationen vorkommenden Thon, untersucht, und hat in allen gegen 4 Procent Kali, nebst etwas Natron gefunden. Die Analyse geschah durch Glühen mit Baryterde.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 386.

\*\*) A. a. O. XX. 322.

\*\*\* ) Privatim mitgetheilt.

Duflos \*) hat einen chromhaltigen Thon aus Chromhaltiger Thon der Nähe von Halle untersucht. Er bestand aus 57,00 Kieselerde, 22,5 Thonerde (mit Spuren von Kalkerde), Eisenoxyd 3,5, Chromoxyd 5,5, Wasser 11. Letzteres kann nicht als chemisch gebunden angenommen werden, da der Thon lufttrocken war, und sogar noch mehr hygroscopisches Wasser enthalten kann, wenn die Witterung nicht sehr trocken ist. Die gefundenen Quantitäten stimmen recht gut mit einem Gemenge von Bisilicaten dieser isomorphen Oxyde überein.

Fiedler \*\*) hat die Lagerstätte des Pyrophyllits (Jahresb. 1831, p. 168.) aufgesucht, und hat sie im Beresowsk'schen Bergwerksdistrikt,  $1\frac{1}{4}$  Werst von der Blagodad-Brücke, in verlassenen Schürfungen am Wege nach den alten Blagodadskoi-Gruben gefunden. Der Pyrophyllit umgibt darin einen Quarzgang und findet sich meist im Hangenden. Pyrophyllit.

Ueber das elektrische Verhalten des Marekanits, Elektrisches Verhalten des Turmalins und Topases sind von Erman d. ä. \*\*\*) Marekanits, Turmalins u. Topases. sehr interessante Versuche angestellt worden. Er fand, daß nicht allein der Marekanit, sondern auch der Obsidian, Perlstein, mit einem Wort alle glasartigen vulcanischen Mineralien, so wie auch in bedeutendem Grade der Dichroit, die Eigenschaft haben, über  $+30^{\circ}$  (vermuthlich Reaumur) Nichtleiter der Elektrizität zu sein und durch Reiben elektrisch zu werden, während sie unter dieser Temperatur diese Eigenschaft verlieren und bei gewöhnlicher Lufttemperatur Leiter sind. Dies ist nicht von Feuchtigkeit abhängig, und findet eben so gut in was-

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 251.

\*\*) Poggend. Annalen, XXV. 328.

\*\*\*) A. a. O. pag. 607.

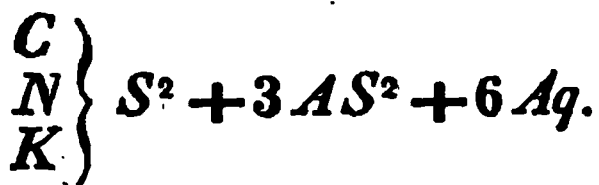
serfreier wie in feuchter Luft statt. Gewöhnliches Glas verhält sich entgegengesetzt; dieses wird um so leitender, je stärker es erhitzt wird, besonders in höheren Temperaturen. Da dasselbe Verhalten bei anderen Mineralien statt haben kann, so folgt daraus, daß die vom elektrischen Verhalten entlehnten Charactere ganz unzuverlässig sein können. Erman fand einen an Nickeloxyd armen Chrysopras, die EE bei allen Temperaturen leitend, während doch der gewöhnliche Chrysopras Nichtleiter ist. Beim Turmalin fand er, daß, wenn er mit einem Körper gerieben wird, wodurch er positive Electricität erhalten sollte, nur sein durch Erwärmung positiv werdendes Ende positiv electrisch wird, während das entgegengesetzte keine Spur von Electricität annimmt. Reibt man stärker, so wird auch dieses electrisch, aber negativ, und stets viel schwächer als das positive Ende. Jedoch wurden hierin einige Anomalien wahrgenommen. Bei dem brasilianischen Topas fand Erman, entgegen dem, was man früher davon glaubte, daß er zwar durch Erwärmung electrisch wird, daß aber seine negative Electricität längs und parallel der Krystallisationsaxe auftritt, während dagegen die positive Electricität rechtwinklig gegen die Axe ist und rund um die Seiten des Krystalls herrscht.

**Chabasit.**

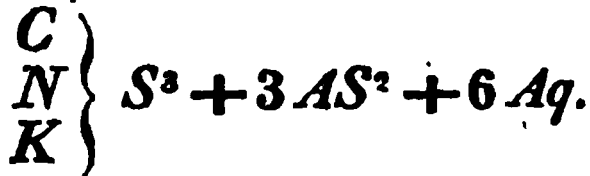
Hofmann \*) hat die Chabasite von Riebedörfel bei Aussig in Böhmen, von Fassa, und den rothen von Parsbrough bei Windsor in Neu-Schottland untersucht. Die beiden ersteren gaben dieselbe Formel, welche aus Arfvedson's Analyse vom Chabasit abgeleitet ist, nämlich:

---

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 495.

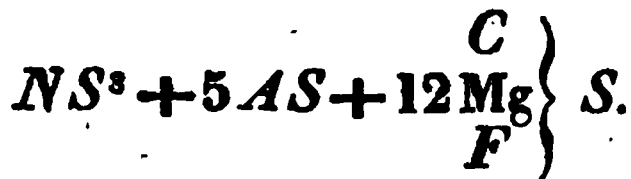


Der von Parsborough dagegen hat die Formel, die ich für den Chabasit von Gustafsberg fand:



Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der grössere Kieselerde-Gehalt, sowohl bei meiner, als der letzteren hier angeführten Analyse, von einer zufälligen Einmischung herrührt, da eine Verschiedenheit der Krystallform nicht vorhanden ist.

Das von Monticelli und Covelli auf dem Vesuv gefundene neue Mineral, welches sie Humboldtith genannt haben (Jahresb. 1828, p. 181.); ist von v. Kobell \*) analysirt worden. Nach ihm ist die Grundform des Minerals eine Quadratpyramide. Seine Zusammensetzung ist: Kieselerde 49,36, Thonerde 11,20, Kalkerde 31,96, Talkerde 6,10, Eisenoxydul 2,32, Natron 4,28, Kali 0,38 (Ueberschufs 0,2). v. Kobell berechnet daraus folgende Formel:



Der im vorhergehenden Jahresbericht, p. 185., angeführten, von G. Rose aufgestellten Ansicht, daß Augit und Hornblende nur ungleiche, auf einander zurückführbare Krystallformen einer und derselben chemischen Verbindung seien, ist von Glocker \*\*) bestimmt widersprochen worden. In einem für die Mineralogie so wichtigen Gegenstand, wie dieser,

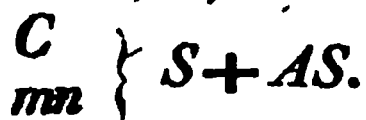
\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 293.

\*\*) A. u. O. V. 373.

kann es nur von Nutzen sein, entgegengesetzte Ansichten einander gegenüber zu stellen, damit endlich alle Gründe für und gegen einen Satz hinreichend geprüft werden mögen. Hierbei kommt jedoch Manches auf Rechnung einer Vermischung von Ideen von dem sogenannten naturhistorischen Mineralsystem mit denen von dem chemischen. Diejenigen, welche sich zu dem ersteren halten, ohne sich völlig von dem lossagen zu können, was sie von der Zusammensetzung der Mineralien wissen, können leicht in die Lage kommen, daß sie einen Satz zu bestreiten und zu widerlegen glauben, auf dem der Gegner nicht bestimmt besteht. Wenn z. B. Glocker behauptet, daß die Zusammensetzung nicht die Species bestimmt, sondern daß hierzu noch vieles Andere erforderlich ist, und Rose von seiner Seite wahrscheinlich zu machen sucht, daß sowohl Hornblende als Augit Bismulate von isomorphen Basen sind, deren ungleiche Krystallisation von zufälligen Umständen bei ihrer Erstarrung bestimmt wurde, so kann diese höhere Ansicht vollkommen richtig sein, ohne deshalb mit den Prinzipien eines künstlichen Systems im Streite zu sein, welches diese Verbindung nach den verschiedenen Zufälligkeiten, welche die verschiedenen Charaktere ihrer Krystalle bestimmten, unterscheiden will. — In jeder Hinsicht ist es indessen erforderlich, daß die reinsten und von Thonerde freisten Krystalle der beiden in Rede stehenden Mineralien von Neuem mit all der Genauigkeit analysirt werden, die nöthig ist, um zu bestimmen, ob das eine Atom Kieselerde, welches durch die Analyse in der Hornblende mehr als im Augit gefunden worden ist, wesentlich oder unwesentlich ist, d. h. in beiden Arten gleich oft vorkommt und mangelt; denn sollte es in jeder reinen Hornblende beständig gefunden

werden, und in jedem reinen Augit fehlen, so möchte doch dieser Umstand nicht zu übersehen sein.

Graf Trolle Wachtmeister \*) hat einen Granat. weissen Granat analysirt, welcher mit dem Thulit und blauen Idocras in Tellemarken in Norwegen vorkommt. Er besteht aus 39,6 Kieselerde, 21,20 Thonerde, 32,3 Kalkerde, 3,15 Manganoxydul, 2,00 Eisenoxydul (Verlust 1,75). Die Formel dafür ist:



v. Kobell \*\*) hat einen Granat vom Greiner in Tyrol untersucht. Dabei hatte er die Absicht, durch Fällung mit kohlensaurem Kalk einen möglichen Eisenoxyd-Gehalt vom Eisenoxydul zu trennen. Der Granat wurde in einem Platintiegel geschmolzen, der von anderen Tiegeln umgeben war, um Luftwechsel zu verhüten. Sein spec. Gew. wurde durch das Schmelzen von 4,04 auf 3,12 reducirt; aber an absolutem Gewicht verlor er nur 0,02 eines Procents. Mit dem Schmelzen wurde beabsichtigt, den Granat in Säuren löslich zu machen, ohne ihn mit Alkali zu glühen, wodurch eine höhere Oxydation für möglich gehalten wurde. Das mit Stücken von reinem Kalkspath gemengte Pulver des geschmolzenen Granats wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei das sich entwickelnde Kohlensäuregas von der Auflösung des Eisensalzes die Luft abhielt. Die Flüssigkeit wurde, nach dem Neutralisiren mit kaustischem Kali, mit kohlensaurem Kalk gefällt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde abgeschieden wurden. — Im Uebrigen wurde auf gewöhnliche Weise verfahren. Die Analyse gab 39,12 Kieselerde, 21,08 Thonerde,

\*) K. Vet. Acad. Handl. 1831, p. 155.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 235.

6,00 Eisenoxyd, 27,28 Eisenoxydul, 0,80 Mangan-  
oxydul, 5,76 Kalkerde. v. Kobell bemerkt, daß  
dieses Resultat nicht mit der Granatformel überein-  
stimmt, sondern gibt:

$$\left\{ \begin{matrix} f \\ C \end{matrix} \right\} S + 1 \frac{1}{2} \frac{A}{F} \left\{ S. \right.$$

Bei diesem Versuche kann erinnert werden, daß,  
da dieser Granat, wie v. Kobell selbst angibt, re-  
gelmäßig krystallisirt und in dünnen Splittern mit  
schön rother Farbe durchsichtig ist, die Krystallform  
gegen den Chemiker zeugt. Es liegt wohl bei der  
Analyse darin eine Controle, daß, wenn ein Theil  
Eisenoxydul als Oxyd angenommen wird, der Kie-  
selerdegehalt zu gering ausfallen müßte. In dem  
angeführten Versuche ist es jedoch hinreichend; aber  
es ist kein Umstand angeführt, der beweist, daß die  
in der Säure ungelöst gebliebene Kieselerde absolut  
frei war von zurückgebliebenen basischen Bestand-  
theilen des Granats. — Ein anderer Granat von  
unbekanntem Fundort gab, vielleicht aus denselben  
Gründen, ein ganz gleiches Resultat. — Als bemer-  
kenswerth wäre noch anzuführen, daß v. Kobell  
in den kleinen Höblungen von geschmolzenem Mela-  
nit von Frascati deutlich Facetten von octaëdrischen  
Krystallen fand, die bis jetzt noch bei keinem na-  
türlich krystallisirten Granat vorgekommen sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte es nicht unpa-  
ssend sein, einer Speculation zu erwähnen in Betreff  
der Form des Granats, die bekanntlich eine von de-  
nen ist, die den Verbindungen angehört, deren Zu-  
sammensetzung durch  $R + R$  ausgedrückt werden  
kann. Wie bekannt, vermuthen wir aus der Sät-  
tigungscapacität der Kieselerde im Feldspath und aus  
der Analogie dieser so höchst allgemein vorkommen-

den Verbindung mit Alaun, daß die Kieselerde aus 1 Atom Radical und 3 At. Sauerstoff besteht; sie könnte aber auch 2 Atome Radical enthalten \*).

— Wir wollen einmal annehmen, die Kieselerde hätte diese Zusammensetzung, nämlich  $\ddot{\text{Si}}$ , und wir schrieben darnach die Formel für den Granat z. B.  $\text{Ca}^3\ddot{\text{Si}} + \text{Al}\ddot{\text{Si}}$ . In dieser Formel haben wir dann 9 Atome Radical und 12 Atome Sauerstoff, was wieder  $\text{R} + \ddot{\text{R}}$  ist, oder 4 Atome Sauerstoff auf 3 At. Radical. Die Formel müßte dann  $\text{CaAl} + 2\text{Ca}\ddot{\text{Si}}$  geschrieben werden. Ob in dieser Betrachtung etwas liege oder nichts, möge eine erweiterte Erfahrung ausweisen.

---

\*) Um jedoch das hier Angeführte für nicht mehr gelten zu lassen, als es gelten kann, möge noch Folgendes hinzugefügt werden: Dabei ist es bekannt, daß es mit vielen Basen entsprechende Verbindungen gibt, in denen der Sauerstoffgehalt der Kieselerde bloß 2 Mal so groß ist, wie der der Base, ohne daß uns eigentlich ein anderer Umstand, als die Allgemeinheit des Feldspaths, einen Wink gibt, welche von diesen Verbindungsweisen als die neutrale oder diejenige Verbindung der Kieselerde angesehen werden muß, nach welcher die Sauerstoffatome vorzugsweise zu berechnen sind, und es beweist eigentlich das allgemeine Vorkommen des Feldspaths nicht mehr, als daß, im Falle er als Sesquisilicat zu betrachten wäre, die Masse, woraus er krystallisirt ist, einen Ueberschuß an Kieselsäure enthalten habe, welche (*sit venia verbo*) ein saures Salz bilden konnte. Auf einer anderen Seite verbindet sich Fluorkiesel mit anderen Fluorüren nur in solchen Verhältnissen, wie sie mit einer Zusammensetzung aus 1 Atom Kiesel und 2 At. Fluor übereinstimmen, und Fluorkiesel entsteht durch gerade Auswechselung der Bestandtheile der Fluorwasserstoffsäure und der Kieselsäure, so daß also dieser Umstand, in Verbindung mit dem, daß es Silicate gibt, worin die Kieselsäure 4 Mal den Sauerstoff der Base enthält, auf eine nicht unzweideutige Weise für 1 Atom Radical und 2 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure spricht.



Erdige Mineralien von verschiedener Zusammensetzung.  
Ochran.

Fetter Bolus.

Kieselsinter.

Alumocalcit.

Kollyrit.

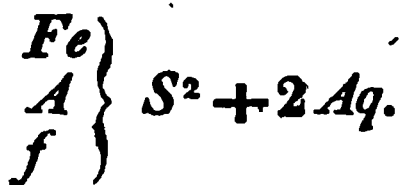
Talksteinmark.

Pinguit.

Kersten \*) hat mehrere pulverförmige Mineralien untersucht, wovon Folgendes die Hauptresultate: 1) Ein Bolus von Orawitz im Bannat, Breithaupt's Ochran, bestand aus 31,3 Kieselerde, 43,0 Thonerde, 1,2 Eisenoxyd, 21 Wasser (Verlust 3). Außerdem eine Spur von Borsäure, die sich mit Wasser ausziehen läßt; auch soll der Verlust in Borsäure bestanden haben. Vielleicht ist er, zufolge der oben angeführten Beobachtung von Mitscherlich, Alkali. — 2) Ein fetter Bolus von Halsbrühe bei Freiberg: 46,4 Kieselerde, 23,5 Eisenoxyd, 3,01 Thonerde, 24,5 Wasser. Das Mineral ist braun und wird durch Reiben glänzend. Kersten berechnet daraus die Formel  $FS^3 + 3Aq$ . — 3) Kieselsinter vom Geyser: Kieselerde 94,01, Thonerde 1,70, Wasser 4,10. — 4) Alumocalcit (Breith.), ein weißes, erdiges Mineral von Milchsachsen bei Eibenstock, besteht aus: 86,60 Kieselerde, 6,25 Kalkerde, 2,23 Thonerde, 4 Wasser. Es ist für eine Art Opal gehalten worden. — 5) Kollyrit von Weissenfels besteht aus 23,3 Kieselerde, 42,8 Thonerde, 34,7 Wasser. Kersten berechnet dafür die Formel  $Al^3Si^2 + 5H$ . Diese Wasserquantität ist nicht wahrscheinlich. — 6) Talksteinmark von Rochlitz, besteht aus 37,62 Kieselerde, 60,50 Thonerde, 0,82 Talkerde, 0,63 Manganoxyd; es ist also  $Al^3Si^2$  oder das vorhergehende in wasserfreiem Zustand. — 7) Pinguit von Wolkenstein, eine grüne, zusammenhängende, fett anzufühlende Masse, bestand aus 36,900 Kieselerde, 29,500 Eisenoxyd, 6,100 Eisenoxydul, 1,800 Thonerde, 0,450 Talkerde, 0,148 Manganoxyd, 25,100 Wasser. Kersten berechnet

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 1.

dafür eine Formel, die ich hier nicht anführe, weil sie verrechnet ist. Die Analyse nähert sich der Formel:



8) Pelokomit (Jahresb. 1833, p. 172.) ergab sich als ein Gemenge von Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und Kieselerde, enthielt aber weder Phosphorsäure, noch sonst eine Mineralsäure.

Schüler \*) hat eine Grüneisenerde von Schneeberg analysirt, der er den Namen Hypochlorit gibt. Sie besteht aus 50,24 Kieselerde, 14,65 Thonerde, 13,03 Wismuthoxyd, 10,54 Eisenoxydul, 9,62 Phosphorsäure und Spuren von Mangan. Hypochlorit.

Berthier \*\*) hat drei Kieselmalachite analysirt. Zwei davon hatten dieselbe Zusammensetzung, wie der von v. Kobell analysirte (Jahresb. 1832, p. 206.), nämlich  $CS^2 + 2 Aq$ . Der eine davon war von Canaveille in den östlichen Pyrenäen, der andere dagegen, wie der von v. Kobell untersuchte, aus Sibirien. Der dritte war von N. Jersey in der Nähe von Sommerville. Er war dem ersteren ähnlich, war aber viel dichter und härter, und rein grün. Er bestand aus 37,4 Kupferoxyd, 28,9 Thonerde, 33,7 Wasser,  $= CuS^2 + 4 Aq$ . Da der Dioplas, nach Hefs, nur 1 Atom Wasser enthält, so haben wir nun ein und dasselbe Silicat mit 1, 2 und 4 Atomen Wasser verbunden. Kiesel-saures Kupferoxyd.

v. Kobell \*\*\*) hat verschiedene Arten Titan-eisen untersucht. Für das von Egersund fand er Titaneisen.

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 41.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 395.

\*\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 59 u. 425.

dieselbe Formel, wie Mosander (Jahresb. 1831, p. 176.), nämlich  $\text{FeTi}$  gemengt mit  $\text{Fe}$ . Allein er glaubt, daß in diesen ungleich zusammengesetzten Titaneisenarten das Eisenoxyd mit dem titansauren Eisenoxydul in bestimmten Proportionen chemisch verbunden sei, wogegen jedoch eins der drei von ihm angeführten Beispiele so widerstreitend ist, daß er eine mechanische Einmischung von titansaurem Eisenoxydul annehmen mußte. Das Titaneisen von Gastein, wiewohl von derselben Krystallform, wie die gewöhnlichen Arten, und also isomorph mit Eisenoxyd, fand er aus 59,00 Titansäure, 36,00 Eisenoxydul, 4,25 Eisenoxyd und 1,65 Manganoxydul zusammengesetzt, was die Formel  $f\text{Ti}^3$  oder  $\text{Fe}^2\text{Ti}^3$  gibt. Daraus schließt er, daß es für die Isomorphie von Eisenoxyd und Titaneisen einen anderen Grund geben müsse, als den von Mosander angegebenen, nämlich den, daß beide Körper aus 2 Atomen Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen. Indessen möchte doch dem Stimmrecht der Krystallform nun immer mehr Aufmerksamkeit zu schenken sein, als v. Kobell zuzugeben scheint. Man thut wohl, Ausnahmen zu sammeln, nur muß man nicht sogleich Schlüsse darauf bauen; oft werden sie durch Erfahrungen auf andere Weise erklärbar, als man im ersten Augenblick vermuthete. v. Kobell nennt das Titaneisen von Gastein Kibdelophan (von  $\kappa\iota\beta\delta\eta\lambda\omicron\varsigma$ , zweideutig, und  $\phi\alpha\iota\nu\omicron\rho\alpha\iota$ ).

Zinkblei-  
spath.

Kersten \*) hat ein Mineral von Monte Ponì, unfern Iglesias in Sardinien analysirt, welches in sehr kleinen Krystallen krystallisirt ist. Es ist farblos und besteht aus 92,10 kohlensaurem Bleioxyd und 7,02 kohlensaurem Zinkoxyd.

Graf

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 365.

Graf Trolle Wachtmeister \*) hat das hell- Blaues arseniksaures Kupferoxyd.  
 blaue krystallisirte arseniksaure Kupferoxyd aus Cornwall analysirt. Seine Zusammensetzung ist in der That eine verwickelte Aufgabe. Es enthält 20,79 Arseniksäure, 3,61 Phosphorsäure, 35,19 Kupferoxyd, 8,03 Thonerde, 3,41 Eisenoxyd, 4,04 Kieselerde, wahrscheinlich von der Gangart, 2,95 Gangart, vor der Analyse nicht abscheidbar. Nachdem er die verschiedenen Ansichten, nach denen man sich diese Bestandtheile zusammengepaart denken kann, durchgegangen hat, nimmt Trolle Wachtmeister als die wahrscheinlichste folgende an:  $2\text{AlH}^3 + 3\text{Cu}^4\text{AsH}^3$ , worin eine kleine Menge Kupferoxyd von Eisenoxydul, und ein kleiner Theil Arseniksäure von Phosphorsäure ersetzt ist.

Bei Johann-Georgenstadt ist ein ganz unkry- Hyacinthrothes Uranpecherz.  
 stallinisches, hyacinthrothes uranhaltiges Mineral, nicht unähnlich den dunkelfarbigen Arten von Bernstein, vorgekommen. Beim Glühen wird es braun, nicht grün. Es ist, unter dem Namen eines hyacinthrothen Uranpecherzes, von Kersten \*\*) analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus 72,00 Uranoxyd, 6,00 Kalkerde, 2,30 Phosphorsäure, 14,75 Wasser, 4,26 Kieselerde, und Spuren von Mangan, Flusssäure und Arseniksäure. In Folge eines Rechenfehlers leitet daraus Kersten eine Formel ab, nach welcher das Mineral aus  $\text{Ca}^3\text{P}^2 + \text{ÜH}^3$  bestehen würde. Offenbar ist der Sauerstoffgehalt des Wassers fast eben so groß, wie der des Uranoxyds und der Kalkerde zusammengekommen, und wenn die Analyse richtig ist, so besteht das Mineral aus einem Gemenge eines Doppelphosphats und eines

\*) K. V. Acad. Handl. für 1832. p. 80.

\*\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 18.

Doppelbisilicats der Basis  $\text{CaÜ}$ , beide in wasserhaltigem Zustand und in relativen Sättigungsverhältnissen, die durch die Analyse nur in so weit näher bestimmt werden können, als dafs sie basisch sind.

Salpetersaures Natron.

Das natürliche salpetersaure Natron, von dem ich im Jahresbericht 1823, p. 102., anführte, dafs es in grofser Menge in Südamerika vorkomme, ist erst neuerlich in den europäischen Handel gekommen und wird namentlich zur Fabrication der Salpetersäure verwendet. Seine Anwendung hat in Frankreich ungefangen Besorgnisse zu erregen, da man auf den dabei erhaltenen Rückstand von schwefelsaurem Natron nicht mehr als auf ein Nebenproduct für die Verwendung der Alaunfabrikanten rechnen kann, während es mit dem bei Anwendung von gewöhnlichem Salpeter erhaltenen schwefelsauren Kali der Fall ist. Le Canu \*) hat das natürliche salpetersaure Natron analysirt und darin 96,698 salpetersaures Natron, 1,302 Chlornatrium, 2,00 Wasser und Spuren von schwefelsaurem Alkali und einem Kalksalz gefunden.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Berthier \*\*) hat ein aus Mexico stammendes schwefelsaures Kupferoxyd, von körniger, matter, fast erdiger Beschaffenheit und hellgrüner Farbe, analysirt. Es bestand aus 66,2 Kupferoxyd, 16,6 Schwefelsäure und 17,2 Wasser, woraus er die Formel  $\text{Cu}^4 \text{S} + 4 \text{Aq}$  berechnet.

Flufsspath.

Kersten \*\*\*) hat im Flufsspath Chlor gefunden. Die Versuche wurden mit Flufsspath von Marienberg und Freiberg angestellt.

\*) Journ. de Pharm. XVIII. 102.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 360.

\*\*\*) Poggend. Annalen, XXVI. 496.

In einem braunen, kohleartigen Mineral, welches zu Idria mit dem Quecksilbererz, jedoch nur selten, vorkommt, hat Dumas \*) eine eigenthümliche Substanz, von ihm Idrialin genannt, entdeckt, die zu der Klasse der Bergtalge, dem Scheererit und Hatchetin, zu gehören scheint. Das Mineral zeigt das charakteristische Verhalten, daß es beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt, und ein Sublimat von feinen, glänzenden Krystallen gibt. — Das Idrialin läßt sich am besten mit kochendem Terpenthinöl ausziehen, bei dessen Erkaltung es herauskrystallisiert. Auch sublimirte es Dumas ab, auf die Weise, daß er das Fossil in einem Strom von Kohlensäuregas erhitzte, wobei die Idrialindämpfe vom Gase weggeführt und in dem kälteren Theil des Apparats condensirt wurden, aber verunreinigt durch Quecksilber, wovon es durch Auflösung in kochendem Terpenthinöl und Krystallisiren gereinigt wurde. Das Idrialin ist so schwer schmelzbar, daß es dabei leicht zersetzt zu werden anfängt, und es läßt sich nicht sublimiren, ohne daß dabei wenigstens  $\frac{1}{10}$  zersetzt werden, sowohl in Kohlensäuregas als im luftleeren Raum. Es gibt dabei kein Wasser, und weder Brandharz noch Brandöl. Was daraus eigentlich wird, gibt Dumas nicht an. In Wasser ist es unlöslich, und fast unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Sein einziges Lösungsmittel ist kochendes Terpenthinöl, woraus es sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidet. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Nach einer mit 0,173 Grm. angestellten Analyse besteht das Idrialin aus 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was  $C^9H^2$  gibt.

\*) Annal. de Ch. et de Ph. L. 193.

Wasser.

Boussingault \*) hat das saure Wasser analysirt, welches aus dem Vulcan Purace in den Cordilleren entspringt und einen kleinen Bach, den Rio vinagre, bildet. Nach einem unterirdischen Lauf kommt er bei dem Dorfe Purace hervor, bildet bei Chorrera de San Antonio einen 300 Fufs hohen, prächtigen Wasserfall, und ergießt sich, einige Meilen weiter, in den Cauca. Vorher nimmt er den Bach Anambio auf und erhält dann den Namen Pasambio. Man glaubte, dieses Wasser enthalte freie Schwefelsäure, allein nach Boussingault's Analyse enthalten 1000 Theile davon:

Schwefelsaure Thonerde	1,31
Schwefelsaure Kalkerde	0,31
Chlornatrium	0,22
Freie Salzsäure	0,81
Kieselerde	0,81.

Die Zusammenpaarung der Bestandtheile ist hier gewifs nicht richtig gemacht, denn das Wasser muß so viel Natron-Alaun enthalten, als sich aus dem Natrium im Kochsalz bilden kann, und statt dessen Chloraluminium.

Arsenik in  
Grubenwas-  
ser.

Das Wasser, welches aus dem Stollen bei Reichenstein in Schlesien ausfließt, wo bekanntlich Arsenikeisen für die Gewinnung von weißem Arsenik gebrochen wird (vergl. p. 159.), enthält, nach einer Untersuchung von Fischer in Breslau, Arsenik \*\*). Es soll als arseniksaures Salz darin enthalten sein und ist schwer zu entdecken; durch Schwefelwasserstoff soll es nicht angezeigt werden. Er verdampfte das Wasser zur Trockne, löste den Rückstand in

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 107.

\*\*) Poggend. Annalen, XXVI. 554.

ein wenig Salzsäure auf, und übersättigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas; erst nach einigen Stunden fing sie an sich zu trüben, was langsam zunahm. Nach 6 Tagen wurde der Niederschlag gesammelt, in Ammoniak gelöst, und zu dieser Lösung salpetersaures Silber getropft, wodurch sich Schwefelsilber und Arseniksäure bildeten, welche letztere in der Lösung blieb, und beim Sättigen des Ammoniaks mit Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Als dieser Niederschlag mit Kochsalz geschmolzen, und dann in einer Glasröhre mit Kohlenpulver erhitzt wurde, gab er Arsenik \*). Nach Fischer's Berechnung betrug es jedoch nicht mehr als 1 Theil in 160,000 bis 600,000 Th. Wasser, verschieden in verschiedenen Proben. Nach Fischer's Meinung enthält das Wasser arseniksauren Kalk aufgelöst.

Bei einer Untersuchung des Wassers der Porla-Quelle in Ostgothland, die ich im Sommer 1832 anstellte, habe ich darin Substanzen gefunden, die man im Allgemeinen nicht zu den Bestandtheilen von Quellwasser rechnet, nämlich Ammoniak und zwei electronegative Körper organischen Ursprungs, die im Wasser mit Natron und Ammoniak gesättigt enthalten sind. Diese electronegativen Körper, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure genannt habe, werde

Neue Bestandtheile  
in Mineralwasser.

---

\*) Man muß diese Methode nicht für besser als die bekannten halten. Man erhält auf diese Art arseniksaures Silber; der Niederschlag mit dem Silbersalz ist basisches arsenikschweifiges Schwefelsilber, und nimmt einen grossen Theil des aufgelösten Arseniks mit. Bei einer gerichtlich-medizinischen Probe, wo die Menge des Arseniks gering, und eine erneuerte Probe nicht möglich ist, ist diese Methode nicht anwendbar.



ich in der Pflanzenchemie, bei den Zerstörungsproducten der Pflanzenstoffe, anführen. Sie enthalten Stickstoff in ihrer Zusammensetzung, und da das Porla-Wasser vom Boden der Quelle aus beständig ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas abgibt, so schien es mir möglich, daß der Stickstoff vielleicht von der freiwilligen Zersetzung dieser electronegativen Körper herrühre, denn ich hatte gefunden, daß Porla-Wasser, welches mehrere Jahre lang in Glasflaschen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt gestanden hatte, zuletzt seinen Gehalt an aufgelösten organischen Stoffen verlor. Diefes aber gab zur Vermuthung Anlaß, daß bei ihrer Zersetzung auch Ammoniak entstehen könne, so daß aus dieser Ursache das Porla-Wasser Ammoniak enthalten werde. Ich destillirte daher bestimmte Quantitäten davon, versetzte das Destillat mit Salzsäure und dampfte im Wasserbade ab, wobei Salmiak zurückblieb. Dieses Ammoniak ist im Wasser theils als quellsaures, theils als kohlensaures enthalten. Bei der Destillation des Wassers verbindet sich eine Portion Kalkerde mit Quellsäure, und gibt ihre Kohlensäure an Ammoniak ab, welches damit verdunstet. Da die Porla-Quelle sehr viel Wasser gibt, und ihre unveränderliche Temperatur anzeigt, daß ihr Wasser aus großer Tiefe kommt, so kann man wohl vermuthen, daß in unseren Quellwassern Ammoniak ein nicht so seltener Bestandtheil sei, wiewohl wir es nicht früher bemerkt haben, daß es beim Abdampfen vom kohlensauren Kalk ausgetrieben wird, oder sich verflüchtigt, wenn es als kohlensaures vorhanden ist.

Das Porla-Wasser enthält in 100,000 Theilen:

Chlorkalium . . . . .	0,3398
Chlornatrium . . . . .	0,7937
Natron, verbunden mit Quellsäure . .	0,6413
Ammoniak, verb. theils mit Quellsäure, theils mit Kohlensäure . . . . .	0,8608
Zweifach kohlen. Kalkerde . . . . .	9,0578
— — Talkerde . . . . .	1,9103
— — Manganoxydul . . . . .	0,0307
— — Eisenoxydul . . . . .	6,6109
Phosphorsaure Thonerde . . . . .	0,0110
Kieselerde . . . . .	3,8960
Quellsäuren . . . . .	5,2535
	<u>29,4058.</u>

Bei diesem Resultat bieten sich einige Verhältnisse in Betreff der rein unorganischen Bestandtheile dar, die bemerkt zu werden verdienen. So sind z. B. ungefähr gleiche Atommengen der alkalischen Metalle, Kalium und Natrium, mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden. Der Sauerstoff der Kalkerde beträgt das  $1\frac{1}{2}$ fache vom Sauerstoff des Eisenoxyduls. Der Sauerstoff der Kieselerde ist 2 Mal so groß, wie der der Kalkerde. Der Sauerstoff des Natrons ist  $\frac{1}{6}$  von dem der Kalkerde, oder  $\frac{1}{4}$  von dem des Eisenoxyduls. — Umstände, welche anzeigen, daß die unorganischen Bestandtheile des Wassers von der Zersetzung proportionirt zusammengesetzter Verbindungen herrühren. — Der beim Zutritt der Luft aus dem Wasser niederfallende Ocker ist basisches quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd, welches Salz auch in den natürlichen Ockern, z. B. den Sumpferzen, in größerer oder geringerer Menge enthalten ist. Das Gas, welches beständig von dem Boden der Quelle aufsprudelt (porlar), was zur Benennung

der Quelle Anlaß gab, besteht aus 6 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas. Bei Untersuchung des nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibenden Stickgases auf einen Gehalt an brennbarem, kohlenhaltigem Gas, ergab es sich, daß es, mit mehr Knallluft gemengt, als sich bei eudiometrischen Proben mit atmosphärischer Luft relativ zum Stickgas-Volumen bildet, die Entzündung des Gemisches durch den electrischen Funken verhinderte, und daß weit mehr Knallluft zugemischt werden mußte, ehe die Entzündung eintrat. Es gab dann eine Spur von gebildetem Kohlensäuregas, aber so gering, daß dabei keine bestimmte Volum-Verminderung entstand.

---

## *Pflanzenchemie.*

Die Arbeiten, welche seit meinem letzten Jahresbericht bekannt geworden sind, haben unsere Kenntnisse in der organischen Chemie bedeutend erweitert, haben namentlich unsere Ansichten von der Zusammensetzung organischer Körper einen Schritt näher zum Ziele geführt. Ein schwieriger Punkt zu entscheiden indessen bleibt noch, welche Verbindungen in der organischen Natur als zusammengesetzte Atome erster Ordnung angesehen werden müssen. Die Meinungen darüber sind getheilt gewesen. In der organischen Natur ist der Sauerstoff so gewöhnlich ein Bestandtheil von dem, was wir als zusammengesetzte Atome erster Ordnung ansehen, daß die Fälle, wo wir dies nicht so antreffen, als Ausnahmen betrachtet werden können. Da wir zur Richtschnur unseres Urtheils in diesem höheren Theil der Wissenschaft nichts anderes haben, als die Verhaltungsweisen und die Naturgesetze, welche uns die Erfahrung an die Hand gibt, so sind auch die Vergleichen auf verschiedene Weise angestellt. Die beiden entgegengesetzten Kräfte, welche die chemischen Verbindungen zu bestimmen scheinen, haben bei den Ansichten über die organische Zusammensetzung veranlaßt, die binären Vertheilungen aufzustellen, demgemäfs man die zusammengesetzteren, ternären oder quaternären Atome als gebildet aus binären oder einem binären und einem einfachen ansieht. Der Vorstellungen in dieser Beziehung gibt es fast eben so viele als Personen, welche hierüber eine Meinung geäußert haben. Dies ist ganz natürlich.

**Zusammensetzung der organischen Atome.**

Um mich hier mit gröfserer Leichtigkeit ausdrücken zu können, werde ich in dem Folgenden zwei Arten von Formeln für die Zusammensetzung organischer Körper gebrauchen. Die einen werde ich *empirische* nennen; sie folgen unmittelbar aus einer richtigen Analyse, und sind unveränderlich. Die anderen aber will ich *rationelle* nennen, weil sie bezwecken, einen Begriff zu geben von den beiden electrochemisch entgegengesetzten Körpern, aus denen man das Atom für gebildet ansieht, d. h. bezwecken, dessen electrochemische Theilung zu zeigen. Die empirische Formel für den Alkohol ist  $C^2H^6O$ . Die rationelle variirt nach der Ansicht, ist z. B.  $C^2H^4 + H$  oder  $CH^3 + O$ . Zu bestimmen aber, welche von diesen die wahre rationelle sei, ist ein schwieriges Problem. Nur so viel läfst sich sagen, dafs die rationelle Formel nicht mehr als zwei Glieder haben könne. Aber diese können ganz verschieden angenommen werden.

Wählen wir zum Beispiel einen unorganischen Körper, das *selensaure Zinnoxidul*. Die empirische Formel für dasselbe würde sein  $SnSeO^4$ . Nach rationeller Formel sehen wir es an als zusammengesetzt aus:  $Sn + \ddot{Se}$ . Der Grund hiervon ist, dafs es sich aus diesen beiden Verbindungen zusammensetzen läfst, und dafs, wenn ein Alkali hinzugesetzt wird, sich Zinnoxidul abscheidet und selensaures Alkali entsteht. Prüfen wir aber diesen Grund näher, so finden wir bald, dafs es ähnliche und eben so gültige Gründe gibt für andere Ansichten, die nicht minder wahrscheinlich sind. Wenn wasserhaltige Selensäure mit Zinnspänen digerirt wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält selensaures Zinnoxidul. Hier hat sich also metallisches Zinn mit einem Körper verbunden, welcher nicht mehr Selen-

säure, sondern  $\text{Se} + 4\text{O}$  ist, und aus dessen Verbindung mit Wasserstoff wird dieser vom Zinn ausgetrieben, so wie seinerseits das Zinn aus derselben Verbindung durch Zink gefällt. Wir können also eben so gut die rationelle Formel  $\text{Sn} + \ddot{\text{Se}}$  aufstellen. Dagegen läßt sich nicht einwenden, daß  $\ddot{\text{Se}}$  nicht gefunden werde, denn  $\ddot{\text{Se}}$  findet sich eben so wenig, und doch wird es in der ersten Formel angenommen. Setzen wir ferner das selensaure Zinnoxidul, bei einer zur Zersetzung hinreichenden Temperatur, der Einwirkung des Wasserstoffs oder der Kohle aus, so erhalten wir Selenzinn und der Sauerstoff geht fort, gleichsam als wenn dies Selenzinn mit Sauerstoff zu selensaurem Zinn verbunden gewesen wäre. Man kann also noch eine dritte rationelle Formel aufstellen, die:  $\text{SnSe} + 4\text{O}$ , nach welcher das Salz ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals sein würde. Dieser kann noch eine vierte Ansicht hinzugefügt werden, daraus entnommen, daß Schwefel das Selen abscheidet und das Salz in ein schwefelsaures verwandelt; endlich noch eine fünfte, welcher die rationelle Formel  $\ddot{\text{Sn}} + \ddot{\text{Se}}$ , d. h. die für basisch selenigsaures Zinnoxid entspricht. Welche dieser Ansichten ist nun die richtigere? Oder sind sie alle gleich richtig? Die Antwort auf diese Fragen schließt eine große Schwierigkeit ein. Geht man von atomistischen Vorstellungen aus, und sucht sich einen Begriff von der mechanischen Construction zusammengesetzter Atome zu machen, so findet man leicht, daß, wenn die relative Lage der drei Elementar-Atome in allen Fällen in dem zusammengesetzten Atome unveränderlich bliebe, alle diese Ansichten gleich richtig wären. Jedoch kann dies nicht so sein. Denn wenn es möglich wäre zu erfahren,

wie die Atome unter einander zusammengelegt sind, und dies hernach durch eine künstliche Construction von größeren Atomrepräsentanten anschaulich gemacht werden könnte, so würde es wahrscheinlich für Jeden auf den ersten Anblick klar werden, daß die beiden ersten Ansichten gleich richtig sind, daß es ganz gleichgültig ist, welche von ihnen man vorzugsweise zur Versinnlichung der Zusammensetzungsverhältnisse wählt, wenn man nur immer dieselbe wählt. Seitdem aber durch die Erfahrung bekannt ist, daß dieselbe Anzahl einfacher Atome auf verschiedene Weise zusammengelegt werden kann, und daraus Körper von verschiedenen Eigenschaften entspringen, daß derselbe Verein von Elementar-Atomen oft unter dem Einfluß gegebener Umstände seine einfachen Atome, unter Wärmeentwicklung und Entstehung eines ganz neuen Körpers, auf andere Weise anordnet, so sieht man deutlich ein, daß wenn auch gewisse Vorstellungen von der Zusammensetzung sich als gleich richtig betrachten lassen, sie doch nicht *alle* richtig sein können, wie denn in Bezug auf die zuletzt angeführten Formeln Keiner erwarten wird, durch Anwendung von Alkali selen-saures Kali und Zinnoxidul zu erhalten, sondern selenig-saures Kali und Zinnoxid, wie es auch wirklich der Fall ist. Die Ursache hiervon muß natürlicherweise in der ungleichen relativen Lage liegen, welche die Elementar-Atome im letzten Falle in dem zusammengesetzten Atome einnehmen, und welche durch die rationelle Formel  $\text{SnSe}$  ausgedrückt wird.

Da diese Schwierigkeiten sich schon bei Betrachtung unorganischer Zusammensetzungen zeigen, so darf man sich nicht wundern, dieselben Schwierigkeiten in noch größerem Maasse beim Studium der organischen Verbindungsweisen anzutreffen.

Eine von sehr Vielen versuchte Vorstellung von der Zusammensetzung ternärer Oxyde ist die, sich dieselben, gleich der gewöhnlichen Ansicht von den unorganischen Salzen, als bestehend aus zwei Oxyden zu denken, einem von Kohle und einem von Wasserstoff; welche noch nicht für sich dargestellt werden konnten. Bei dieser Vorstellungsweise ist man durch nichts gebunden; man vertheilt den Sauerstoff nach Belieben. Allein diese Ansicht hat nichts Lockendes, nichts Erklärendes; sie wird von verschiedenen Individuen verschieden aufgestellt, ist so zu sagen eine reine Fiction, für welche sich kein anderer Grund finden läßt, als daß die zusammengesetzten Körper nach der electro-chemischen Theorie als binär theilbar angesehen werden müssen.

Andere lassen dagegen die Kohle vereinigt sein mit Wasser, wie z. B. Prout gesucht hat die Zusammensetzung der als Nahrungsmittel dienenden Pflanzenstoffe so darzustellen. Noch andere lassen Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyde verbunden sein mit Wasser oder einem Wasserstoffoxyd, z. B. Herrmann \*) und Dumas \*\*).

\*) Jahresbericht, No. 11, pag. 210. (Poggend. Annalen, Bd. XVIII. pag. 368.), Herrmann's Ansichten ähneln diejenigen, welche Gussierow in einer besonderen Schrift: „Die Chemie des Organismus, Berlin 1832.“ aufgestellt hat, nur mit dem Unterschiede, daß, wenn Herrmann's organische Atome, nach einer besser aufgefaßten electro-chemischen Ansicht, aus bloß zwei binären Verbindungen zusammengesetzt sind, sie bei Gussierow aus drei bis vier binären Verbindungen bestehen. So z. B. besteht die Essigsäure, nach Gussierow, aus  $\dot{C} + 2\dot{H} + C^3H^4$ ; die Schleimsäure aus  $4\dot{C} + 2\dot{H} + 2CH + 2\dot{H}$ , das Stärkemehl aus  $8CH + 4\dot{H} + 6\dot{C} + \dot{H}$ . Sicher aber kann man sich mit solchen Ansichten die Beschaffenheit der organischen Zusammensetzung nicht versinnlichen.

\*\*) Jahresbericht, No. 12., pag. 69.



Endlich will ich der Ansicht gedenken, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie geltend zu machen gesucht habe, die nämlich: daß die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur betrachtet werden müssen als Oxyde zusammengesetzter Radicale, welche in ihrer Ordnung zusammengesetzt sind aus Kohle und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen, oder aus Kohle, Stickstoff und Wasserstoff. In diesem Falle muß ein aus drei oder vier Elementen zusammengesetzter Körper angesehen werden als électro-chemisch theilbar in einen electro-positiven und einen electro-negativen Bestandtheil, und zwar, wenn Sauerstoff eins der Elemente ist, am wahrscheinlichsten in Sauerstoff und in einen oxydablen zusammengesetzten Körper, welcher in der Verbindung dieselbe Rolle spielt, wie die einfachen Radicale in den unorganischen Oxyden.

Auch die unorganische Natur liefert Beispiele dieser Art, hinsichtlich deren die Meinungen niemals getheilt waren, aus dem Grunde, weil man es für natürlich hielt, auf unorganische Körper Ansichten, aus der unorganischen Natur geschöpft, anzuwenden. Ich meine hier die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure, welche wir niemals anstanden die eine als  $\text{CN} + \text{O}$  oder  $\text{Cy}$ , die andere als  $\text{CN} + \text{H}$  oder  $\text{CyH}$  zu betrachten, analog den Wasserstoffsäuren der Salzbilder.

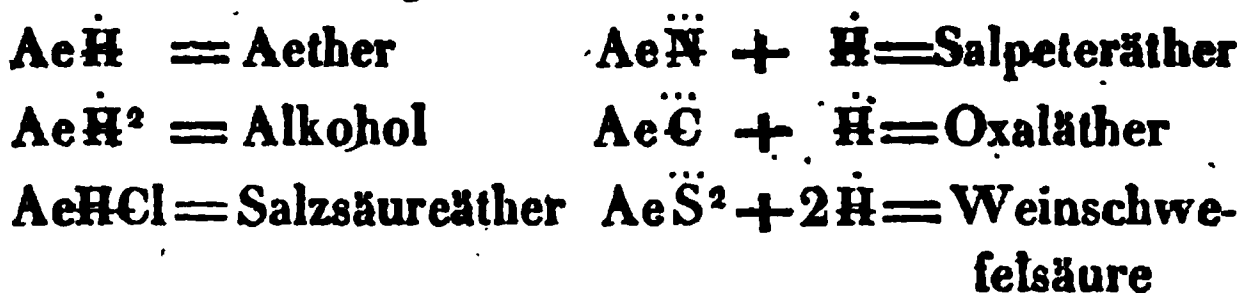
Diesem gemäß wird es ganz natürlich scheinen, daß, wenn Kohle mit Sauerstoff oder mit einem anderen Körper als Stickstoff zu einem Oxyd oder einer Säure vereinigt gefunden wird, man nicht zu veränderten Ansichten über die innere Beschaffenheit der Zusammensetzung übergehe, und daß man für Verbindungen von Kohle und Wasserstoff mit Sauer-

stoff dieselbe Vorstellungsweise behalten müsse, wie für Verbindungen von Kohle und Stickstoff mit Sauerstoff. Setzen wir die Forschung noch weiter fort, so wird das zusammengesetzte Radical ebenfalls der Gegenstand einer electro-chemischen Theilung; es erhält sein positives und sein negatives Element, und wenn das Radical aus drei Elementen besteht, muß es darin auf gleiche Weise ein  $+$  und einen  $-$  negativen Bestandtheil geben. Es würde indessen für jetzt ganz zwecklos sein, die Beschaffenheit dieser Theilung zu erörtern, da unsere Kenntniss und Erfahrungen dazu noch nicht reif genug sind.

Es ist in diesem Fall eben so schwer, eine Ansicht zu beweisen, als eine andere zu widerlegen, da hier alles auf ein, von der Individualität abhängiges, größeres oder geringeres Vermögen, durch Vermuthung sich der Wahrheit zu nähern, ankommt, und man möglicherweise wohl auf diesem Wege die Wahrheit erreichen kann, ohne aber weder selbst von der Erreichung überzeugt zu sein, noch andere davon überzeugen zu können.

Indefs, da ich hier einer Ansicht den Vorzug eingeräumt habe, welche mir die wahrscheinlichere zu sein *scheint*, so halte ich es für meine Schuldigkeit, den von Dumas, in seiner Abhandlung über die Aetherarten angeregten Ideen Gerechtigkeit widerfahren zu lassen. Diesen gemäß würde das Weinöl oder die Verbindung  $C^4H^4$ , für welche ich im letzten Jahresberichte, p. 303., den Namen Aetherin vorschlug, eine mit Wasser oder mit Säuren vereinbarliche Salzbasis sein, der Aether wäre ihr erstes, der Alkohol ihr zweites Hydrat, und die Aetherarten, welche Säuren enthalten, wären Salze derselben. Diese Weise, die Verbindungen zu betrach-

ten, gibt so einfache Ansichten über eine Menge Erscheinungen, und scheint der gewöhnlichen Verbindungsweise der Basen in so vielen Fällen zu folgen, daß sie gewiß alle die Aufmerksamkeit verdient, welche sie gefunden hat. Nimmt man z. B. die Buchstaben Ae als Bezeichnung für das Aetherin  $= C^4 H^4$ , so erhält man folgende höchst einfache Formeln \*):



u. s. w.

Indefs ist die Einfachheit dieser Relationen kein Beweis ihrer Richtigkeit, da es andere eben so einfache geben könnte. Bereits im Jahresberichte für 1829 (No. 8., p. 292.) führte ich die Gründe an, welche mich veranlaßten, Dumas's Ansicht in diesem Felde nicht zu theilen, obgleich mich dieß nicht abhielt, mehrmals zu versuchen, sie als eine bequeme Vorstellungsweise anzuwenden. Ich werde nun die später hinzugekommenen Gründe anführen, welche mich bestimmten, diese Ansicht nicht für die richtige anzusehen.

Im

---

\*) In einem Briefe an die HH. Liebig und Wöhler, welchem der erstere die Ehre erzeigte, in die von ihm, gemeinschaftlich mit den HH. Geiger und Brandes redigirten Annalen der Pharmacie, Bd. III. pag. 282., einzurücken, habe ich einen auf dieses Princip gegründeten Vorschlag zu rationellen Formeln für mehre Verbindungen aufgestellt (vergl. Poggend. Annalen, Bd. XXVI. pag. 484.). Ich muß hier aber wiederholen, was ich schon dort erwähnte, daß jene Formeln nicht eher für richtige Ausdrücke gehalten werden können, als bis dieß strenge bewiesen ist, und sie sind nicht bestimmt zu zeigen, ich hätte die Ueberzeugung, daß sie das richtige Schema der Zusammensetzung enthielten, d. h. die wahren rationellen Formeln wären.

Im letzten Jahresberichte, p. 285., erwähnte ich einer Analyse der Weinschwefelsäure von Liebig und Wöhler \*), durch welche diese ausgezeichneten Chemiker bewiesen, daß die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure sich als eine Verbindung von gleich viel Atomen Schwefelsäure und Alkohol ansehen lasse, daß das Atom dieser Säure vermuthlich aus 2 At. Alkohol und 2 At. Schwefelsäure bestehe und mit einem Atome einer Salzbase, die 1 Atom Sauerstoff enthält, ein neutrales Salz liefere; wiewohl die Schwefelsäure in ihrem gewöhnlichen Zustande ein zweifach schwefelsaures Salz damit geben würde.

Neuerlich hat Pelouze auf gleiche Weise gezeigt, daß die lange bekannte Weinphosphorsäure aus einem Atom Phosphorsäure und zwei Atomen Alkohol besteht, und daß hier die ganze Quantität der Säure sich mit einer anderen Basis vereinigt, ohne daß Alkohol entweicht, den sie also bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sie ihr Krystallwasser vollkommen fahren läßt. Dieser Umstand erlaubt hier eine sichere Analyse des mit dem (phosphorsauren) Salze verbundenen brennbaren Körpers, so daß dessen Zusammensetzung mit größerer Zuverlässigkeit als bei der Weinschwefelsäure bestimmt werden kann.

Aus diesen Resultaten entspringt nun die Frage: Sind diese Verbindungen zusammengesetzt aus Säure, Aetherin und Wasser, und ist letzteres als Krystallwasser darin vorhanden, nämlich zu 2 Atomen gegen 1 At. Aetherin, so daß erst durch Addition der Bestandtheile die Zusammensetzung des Alkohols erhalten wird?

---

\*) Poggend. Annalen, XXII. 486.

Diese Frage scheint mit *Nein* beantwortet werden zu müssen, weil das Wasser weder zu beiden Atomen noch zu 1 Atom aus der Säure oder deren Salzen abgeschieden werden kann, und es folglich der Verbindung eben so wesentlich angehört, wie z. B. den Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren das eine Atom Wasser.

Die bestimmteste Antwort darauf gibt aber eine andere, von Magnus \*) angestellte Untersuchung, welcher fand, daß, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Alkóhol vereinigt wird, eine andere Weinschwefelsäure von ganz verschiedenen Eigenschaften, aus 1 At. Aether und 2 At. Schwefelsäure zusammengesetzt, entsteht, welche, wie die gewöhnliche Weinschwefelsäure, mit einem Atom Basis, das 1 At. Sauerstoff enthält, ein neutrales, aber von dem entsprechenden weinschwefelsauren sehr verschiedenes Salz liefert.

Der Unterschied in der Zusammensetzung beider Säuren liegt darin, daß die eine ein Atom Wasser mehr enthält als die andere; übrigens aber ist das Verhältniß der Schwefelsäure zum Aetherin in beiden Säuren gleich. Es ist also klar, daß dieses Atom Wasser, das sich in dem einen Salze mehr mit dem schwefelsauren Aetherin verbunden findet, darin nicht als Krystallwasser, sondern unter einer ganz anderen Form enthalten ist, und diese andere Form kann dann nichts anderes sein als eine Form von Aether. Daraus folgt aber ungezwungen, daß Alkohol und Aether nicht Hydrate einer und derselben Basis sind, obgleich ihre Zusammensetzung so vorgestellt werden kann. Wenn dem aber nicht so ist, so können auch die rationellen Formeln  $Ae + H$  und

---

\*) Poggend. Annalen, XXVII. 367.

$\text{Ae} + 2\text{H}$  nicht richtig sein, und Alkohol und Aether fallen, nach den zuvor erwähnten Ansichten, in die Natur der Oxyde von zusammengesetztem Radical, und müssen repräsentirt werden, der Alkohol durch  $\text{CH}^3 + \text{O}$ , und der Aether durch  $\text{C}^2\text{H}^5 + \text{O}$ . Im ersten Fall ist das Alkohol-Atom halb so leicht, als wir es vorhin als  $\text{AeH}^2$  annahmen. Das Radical des Alkohols wäre also  $\text{CH}^3$ , und das des Aethers  $\text{C}^2\text{H}^5$ .

Wir haben Liebig zwei Untersuchungen zu danken, welche beitragen, die eben angeführten Ansichten von der Zusammensetzung des Aethers vollständiger zu entwickeln. Liebig hat nämlich den Holzgeist analysirt \*), und für ihn die Zusammensetzung: ein Atom Aether und zwei Atome Sauerstoff gefunden, welche sich auf die rationelle Formel  $\text{C}^2\text{H}^5 + \text{O}$  reduciren läßt. Diefs will sagen: Wenn der Aether eine Verbindung von einem Atom Sauerstoff mit einem Doppelatome Radical ist, so enthält der Holzgeist ein Atom Sauerstoff mit einem einfachen Atome desselben Radicals, demgemäfs die beiden Körper sich zu einander verhalten, wie das Oxydul des Quecksilbers oder Kupfers zu dem Oxyde dieser Metalle.

Liebig hat ferner die ätherische Flüssigkeit zerlegt \*\*), welche Döbereiner entdeckte, und für identisch mit dem Sauerstoffäther ansah, obgleich sie auf anderem Wege gebildet wird, nämlich durch gemeinschaftliche Einwirkung von schwarzem Platinpulver und atmosphärischer Luft auf Alkoholdämpfe. Liebig hat diese Flüssigkeit *Acetal* genannt, und gefunden, dafs sie ein Atom Essigsäure verbunden

---

\*) Poggend. Annalen, XXVII. 613.

\*\*) A. a. O. pag. 605.

mit drei Atomen Aether enthält. Vergleichen wir nun die bisher bekannten Verbindungen des Aether-Radicals mit einem einfachen unorganischen Radical, und bezeichnen, um den Vergleich übersichtlicher zu machen, das zusammengesetzte Radical  $C^2H^5$  mit Ae, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Oxydul	$\dot{A}e$	= Aether
Oxyd	$\ddot{A}e$	= Holzgeist
Chlorür	$Ae\ Cl$	= Leichter Salzsäure-Aether
Bromür	$Ae\ Br$	= Bromwasserstoffäther
Nitrit	$\dot{A}e\ \ddot{N}$	= Salpeter-Aether
Acetat	$\dot{A}e\ \bar{A}$	= Essigäther
Subacetat	$\dot{A}e^3\ \bar{A}$	= Acetal.

Hier fehlen das Sulfuret und Seleniet; allein ich prophezeihe deren Entdeckung. Es fehlen außerdem die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen, doch läßt sich voraussagen, daß solche nicht aufgefunden werden.

Uebrigens muß ich hinzusetzen, daß diese Ansichten, wie sehr sie auch für sich zu sprechen scheinen, doch nur als Wahrscheinlichkeiten, die zu ihrer Bestätigung auf eine erweiterte Erfahrung warten, betrachtet werden dürfen.

Das Aetherin oder Weinöl ist, dem Vorhergehenden gemäß, kein Bestandtheil des Alkohols oder Aethers, wiewohl es aus ihnen dargestellt werden kann, und sein Atomgewicht kann nicht aus den Atomgewichten dieser bestimmt werden. Jedoch ist es ein Körper, welcher Verbindungen eingeht, wovon Zeise's Aethersalze, nunmehr richtiger *Aethersalze* genannt, einen Beweis abgeben, weil diese Salze alles Krystallwasser, welches sie, gleich anderen Salzen, enthalten, bei  $100^\circ$  C. fahren lassen, und dann die unorganischen Salze, verbunden mit

Aetherin, zurückbleiben \*). Hierbei habe ich jedoch eine Berichtigung der im vorigen Jahresberichte gegebenen Formeln zu machen, daß es nämlich nicht  $C^2H^4$  ist, was mit einem Atom Platinchlorür verbunden ist, sondern bloß diese halbe Quantität, was die Formel  $PtCl + CH^2$  gibt, so daß es also den Anschein hat, als bestünde das Aetherin bloß aus 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff.

Eine in diesen wichtigen Theil der organischen Chemie, von einer anderen Seite aber, tief eingreifende Forschung ist von Liebig und Wöhler \*\*) angestellt worden, von denen wir bereits seit mehreren Jahren große und unerwartete Entdeckungen aus diesen verborgenen Theilen der Wissenschaft zu empfangen gewohnt sind. Sie haben eine Untersuchung des flüchtigen Bittermandelöls vorgenommen, merkwürdig wegen seiner Eigenschaft, in Berührung mit der Luft Benzoësäure zu bilden, und wegen der eigenthümlichen Verhältnisse bei seiner Entstehung, deren ich im Jahresb. 1832, p. 256., erwähnte. Liebig und Wöhler fanden, daß sich der Blausäuregehalt des Oels leicht abscheiden läßt, wenn man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Eisenchlorür schüttelt, und das Oel dann von der Masse abdestillirt. Dasselbe wurde dadurch vollkommen frei von Cyanwasserstoffsäure erhalten. Durch nachheriges Destilliren über ungelöschtem Kalk wurde es von Feuchtigkeit befreit. So dargestellt, war es farblos, dünnflüssig, fast von demselben Geruch wie vor der Entfernung der Blausäure, und von brennendem aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht war 1,043. Sein Kochpunkt lag über  $+130^\circ$ . In Dampf-

Zusammengesetzte organ. Atome, die sich wie einfache verhalten.  
*Benzoyl.*

\*) Poggend. Annalen, XXI. 497.

\*\*) Annalen der Pharm. III. 209.



form durch eine glühende Glasröhre geleitet, wird es nicht zersetzt. Aber in Sauerstoffgas, so wie in der Luft, oxydirt es sich, und verwandelt sich in krystallisirte Benzoësäure, ohne dafs sich sonst etwas Anderes bildet oder abscheidet.

Dieses Oel besteht, nach ihrer Analyse, aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	79,44	14	79,56
Wasserstoff . . .	5,75	12	5,56
Sauerstoff . . .	14,80	2	14,88.

Dies läßt sich durch die empirische Formel  $14C + 12H + 2O$  ausdrücken; allein dies ist kein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung, sondern seine wahre Zusammensetzung ist  $(14C + 10H + 2O) + H$ , und dieses Wasserstoff-Doppelatom kann mit anderen einfachen Körpern, z. B. Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, auch Cyan, ausgetauscht werden, in welchen Verbindungen sich der aus  $14C + 10H + 2O$  zusammengesetzte Körper ganz so wie ein einfacher Körper verhält. Wenn sich das Bittermandelöl in der Luft oxydirt und zu Benzoësäure krystallisirt, so absorbirt 1 Atom Oel 2 At. Sauerstoff, wovon das eine sich mit dem Doppelatom Wasserstoff zu Wasser, und das andere mit dem zusammengesetzten Körper zu Benzoësäure verbindet, und das Ganze zu wasserhaltiger Benzoësäure,  $C^{14}H^{10}O^3 + H$  krystallisirt.

Auf die Zusammensetzung der Benzoësäure werde ich weiter unten zurückkommen. — Jener Körper hat indessen noch nicht für sich dargestellt werden können, obgleich er sich von einer Verbindung in die andere übertragen läßt. Um ihn ohne Umschreibung bezeichnen zu können, haben ihn Liebig und Wöhler *Benzoyl* genannt (von  $\upsilon\lambda\eta$  Stoff), und um ihn leicht in Formeln behandeln zu können, werde ich ihn hier mit *Bz* be-

zeichnen, was also  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$  ist. Bz ist demnach die rationelle Formel für die Benzoësäure, und  $\text{Bz} + \text{H}$  für den Benzoylwasserstoff oder das Bittermandelöl.

Wird das Bittermandelöl, ohne Luftzutritt, mit festem Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich benzoësaures Kali. Das Benzoyl oxydirt sich nämlich auf Kosten des Wassers im Hydrat zu Benzoësäure, während sowohl der mit Benzoyl verbundene, als der im Wasser des Hydrats enthaltene Wasserstoff frei werden und gasförmig weggehen. Wird das Bittermandelöl zu einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol gemischt, oder in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol aufgelöst, so bildet sich, auch bei Ausschluss der Luft, ein benzoësaures Salz, welches, bei Anwendung von Kali, bald in grossen Krystallblättern, zu krystallisiren anfängt. Aus der übrigbleibenden Lösung fällt Wasser einen ölartigen, nicht weiter untersuchten Körper, der aber kein Bittermandelöl ist. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Bittermandelöl in der Kälte unverändert auf. In der Wärme zersetzen sie sich einander.

Wenn man in Benzoylwasserstoff trocknes Chlorgas einleitet, so wird dieses unter Erhitzung absorbirt, und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Das Chlor theilt sich dabei zwischen das Benzoyl und den Wasserstoff. Die Chlorwasserstoffsäure geht gasförmig weg, und es bleibt das Chlorbenzoyl zurück, gelb gefärbt von überschüssig aufgelöstem Chlorgas, welches sich durch Erhitzen austreiben lässt, ohne dass dieses freie Chlor dabei einen zersetzenden Einfluss ausübt. — Das Chlorbenzoyl ist ein farbloses Liquidum, von meerrettigartigem, höchst durchdringendem, die Augen zum Thränen reizen-

Chlor-  
benzoyl.

den Geruch, und von 1,196 spec. Gewicht. Sein Siedepunkt ist sehr hoch; es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, russender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. In Wasser sinkt es unter, ohne sich damit zu vermischen; aber einige Zeit damit in Berührung, und besonders beim Erwärmen, zersetzen sie sich gegenseitig, das Benzoyl oxydirt sich auf Kosten des Wassers zu Benzoësäure, und das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure (ganz so, wie sich die Chlorverbindungen des Selens, Phosphors, Antimons etc. zu Wasser verhalten), ohne daß sonst ein Product dabei entsteht. Die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls ist also  $\text{Bz.Cl}$ . Gleichwohl begnügten sich Liebig und Wöhler nicht, nach dieser Thatsache die Zusammensetzung zu bestimmen, sondern sie unterwarfen es auch einer ordentlichen Analyse, welche jene Zusammensetzung vollkommen bestätigte. Sie fanden:

	Analyse.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	60,83	14	60,02
Wasserstoff . . . .	3,74	10	3,51
Sauerstoff . . . .	11,01	2	11,55
Chlor . . . . .	24,42	2	24,92

Dieses Chlorbenzoyl diente ferner zur Darstellung anderer Benzoyl-Verbindungen. Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten wieder absetzen, ohne auf die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls gewirkt zu haben. Mit Schwefelkohlenstoff läßt es sich nach allen Verhältnissen und, wie es scheint, ohne Zersetzung vermischen. Mit Phosphorsuperchlorid,  $\text{PCl}_5$ , vereinigt es sich unter starker Erhitzung, indem sich das Gemische bald in Superchlorür,  $\text{PCl}_5$ , und in einen

stark riechenden, öligen, nicht weiter untersuchten Körper ( $\text{BzCl}^2?$ ) scheidet.

Wird das Chlorbenzoyl mit Schwefel-, Brom-, Jod- oder Cyan-Metallen behandelt, so tauschen sich die Bestandtheile aus, es bildet sich ein Chlormetall, und jene Metalloide vereinigen sich mit dem Benzoyl.

Das Brombenzoyl entsteht außerdem, wenn Brom mit Bittermandelöl vermischt wird. Unter Erhitzung des Gemisches bildet sich Bromwasserstoffsäure, und sowohl diese als das überschüssige Brom können abdestillirt werden. Das Brombenzoyl ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur weich, blättrig krystallinisch, von bräunlicher Farbe, und von ähnlichem, nur schwächerem Geruch wie das Chlorbenzoyl. Es ist sehr leicht schmelzbar, raucht etwas an der Luft, besonders beim Erwärmen, und zersetzt sich mit Wasser nur langsam, selbst beim Kochen, wobei es als ein braunes Oel zu Boden liegen bleibt. Es ist ohne Zersetzung in Aether und Alkohol löslich, nach deren Verdunstung es unverändert zurückbleibt.

Brombenzoyl.

Mit Jod vereinigt sich das Benzoyl nicht direct; man erhält die Verbindung durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium. Von diesem Gemische läßt sich das Jodbenzoyl abdestilliren, und erstarrt dann zu einer braunen, krystallinischen Masse. Die Farbe rührt jedoch von überschüssigem Jod. Im reinen Zustande ist es blättrig krystallinisch, farblos, leicht schmelzbar, wobei es aber stets unter Freiwerden von Jod etwas zersetzt wird. Es riecht ähnlich dem vorhergehenden, und verhält sich wie dieses zu Wasser und Alkohol.

Jodbenzoyl.

Cyanganas wird vom Benzoylwasserstoff aufgelöst, ohne sich aber damit zu vereinigen; beim Erhitzen

Cyanbenzoyl.

kann es wieder ausgetrieben werden. Wird aber Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, so entsteht Quecksilberchlorür, und es geht Cyanbenzoyl in Gestalt eines gelben Oels über, welches durch Rectification farblos erhalten werden kann, aber an der Luft bald wieder gelb wird. Es hat einen starken, zu Thränen reizenden, dem Zimmtöl entfernten ähnlichen Geruch, und einen beissenden, süßlichen hintennach stark blausäureartigen Geschmack. Wasser sinkt es unter, worin es sich bald in Cyankwasserstoffsäure und Benzoëssäure verwandelt. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme.

Schwefel-  
benzoyl.

Wird Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei destillirt, so erhält man Chlorblei und Schwefelbenzoyl, welches als ein gelbes, beim Erkalten zu einer weichen, gelben, krystallinischen Masse erstarrendes Oel überdestillirt. Beim Kochen in Wasser scheint es nicht zersetzt zu werden; es verbrennt nicht mit Alkohol. Mit kaustischem Kali bildet es langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, russender Flamme mit Entwicklung von schwefliger Säure. — Die Existenz dieses Körpers gibt vielleicht über die Natur und Zusammensetzung des Sulfosinapins Aufschluß. Es wäre unstreitig von großem Interesse gewesen, das Verhalten des Schwefelbenzoyls zu Schwefelbenzoesäure zu untersuchen. Es ist in der That eine sehr merkwürdige Verbindung, in der eines der Sauerstoffatome in einer Säure von Schwefel ersetzt ist,  $\text{Bz} = \text{Bz}$ .

Die angeführten Thatsachen zeigen, daß in diesen Verbindungen das Benzoyl sich ganz wie ein einfacher Körper verhält. Es ist ein neuer Ankömmling in der vorher beschränkt gewesenen Klasse von

zusammengesetzten Körpern, welche die Eigenschaft haben, die einfachen nachzunehmen, und die früher bloß aus dem Ammonium, dem Cyan und Schwefelcyan bestanden. Die Zahl dieser Körper, die man wohl mit einem allgemeinen Namen belegen sollte, möchte sich nun wohl in der Kürze vermehren.

Allein das Benzoyl ist zusammengesetzt; es muß auch seine rationelle Formel haben, und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung zu betrachten sei, so scheint es gewiß am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radical,  $C^{14}H^{10}$ , mit 2 Atomen Sauerstoff zu betrachten, woraus auch ein Grund für den Umstand hervorgeht, daß im basischen benzoësauren Bleioxyd die Säure 3 Atome Oxyd aufnimmt, d. h. daß darin Säure und Base gleich viel Sauerstoff enthalten. — In dem Vorhergehenden habe ich das Zeichen für das Benzoyl nach seiner rationellen Formel geschrieben, da  $Bz = C^{14}H^{10}$  ist. In der unorganischen Natur finden wir keine entsprechenden Beispiele. Nur ein Körper nähert sich einem solchen Verhältniß, das Mangansuperoxyd nämlich, welches viele Eigenschaften eines electronegativen Metalls besitzt, indem es ein Leiter für die Electricität ist, indem es, wie ein solches Metall, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wie das Benzoyl mit noch einem Atom Sauerstoff mehr eine Säure, die Mangansäure, bildet, und indem 2 Atome Mangansuperoxyd, als Radical betrachtet, mit 3 Atomen Sauerstoff die Uebermangansäure bilden, etc. Es ist freilich nicht bekannt, daß sich dieses Superoxyd unzersetzt mit Schwefel oder einem Salzbilder verbinden könne. Vielleicht ist die Entdeckung eines solchen Verhaltens der Zukunft vorbehalten.

Allein ehe wir dieses merkwürdige Benzoyl ver-

lassen, wollen wir noch einige Verhältnisse dem-  
ben kennen lernen, welche aus seiner Verbindung  
mit Chlor, indem sie sich mit Ammoniak und  
Alkohol zersetzt, hervorgegangen sind.

**Benzamid.**

Chlorbenzoyl mit Ammoniakgas in Berührung  
gebracht, saugt dasselbe ein, erhitzt sich dabei stark  
und erstarrt zu einem weissen, festen Körper.  
ist nicht leicht, es vollkommen mit Ammoniak  
sättigt zu bekommen; die Masse muß nach einer  
Zeit heräusgenommen, fein gepulvert und von Neuem  
der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt wer-  
den, so lange dieses noch absorbiert wird. Das  
muß hierzu wohl getrocknet angewendet werden,  
weil Feuchtigkeit die Bildung von benzoësaurem Am-  
moniak veranlaßt. Die so erhaltene feste Masse ist  
ein Gemenge von Salmiak und einem neuen kry-  
stallisirenden Körper; durch ihre ungleiche Löslich-  
keit in Wasser können sie von einander getrennt wer-  
den. Statt des Chlorbenzoyls können auch die Ver-  
bindungen des Benzoyls mit anderen Salzbildern  
selbst das Cyanbenzoyl angewendet werden, wel-  
ches hierbei in theoretischer Hinsicht den Vorzug  
hat, daß die beiden neu gebildeten Körper ohne  
Hülfe von Wasser von einander getrennt werden  
können, indem das Cyanammonium, welches sich  
bildet hat, bei ganz gelinder Wärme absublimiert  
und den neuen Körper zurückläßt, und wodurch er-  
kennet wird, daß seine Bildung nicht der Gegenwart  
des Wassers bedurfte, wie man bei der Trennung  
dieses Körpers und des Salmiaks mittelst Wasser  
hätte vermuthen können.

Der Vorgang bei der Einwirkung des Am-  
moniakgases auf das Chlorbenzoyl ist folgender:  
wird kein Stickstoff entwickelt, und da sich das Chlor  
nicht mit Ammoniak verbinden kann, ohne es in Am-

monium zu verwandeln, so entsteht eine andere Zersetzung des Ammoniaks; 1 Atom davon bildet mit 1 At. Wasserstoff Aminonium, welches dasselbe einem anderen Atom Ammoniak entzieht, so daß von 2 Atomen  $\text{NH}^3$  entsteht 1 Atom  $\text{NH}^4$  und 1 Atom  $\text{NH}^2$ ; das erstere, oder das Ammonium, verbindet sich mit dem Chlor zu Salmiak, und das letztere mit dem Benzoyl zu dem neuen Körper. Ich muß hinzufügen, daß dieses Verhalten nicht bloß durch Speculation, sondern durch eine strenge chemische Analyse des neuen Körpers gefunden worden ist, wovon Folgendes die empirischen Resultate:

	Resultat der Analysen.		Atome. Berechnet.	
Kohlenstoff	69,954	69,816	14	69,73
Wasserstoff	5,780	5,790	14	5,69
Stickstoff	11,563	11,562	2	11,53
Sauerstoff	12,603	12,832	2	13,05.

Zieht man daraus für Benzoyl 14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff ab, so bleiben 4 At. Wasserstoff, und 2 At. Stickstoff  $=\text{NH}^2$ , welche mit dem Benzoyl verbunden waren, und das rationelle Resultat ist in der Formel  $\text{Bz} + \text{NH}^2$  enthalten. Dieser Körper hat aber große Aehnlichkeit mit dem von Dumas entdeckten Oxamid (vergl. Jahresber. 1832, p. 171.), welches aus  $\text{C} + \text{NH}^2$  besteht, in welcher Formel sich  $\text{C}$  zur Oxalsäure ganz so verhält, wie das Benzoyl zur Benzoësäure \*). Nach Dumas's Benennung haben Liebig und Wöhler für den neuen Körper den Namen Benzoylamid, oder der Kürze wegen, Ben-

---

\*) Vielleicht glückt es einmal, dieses  $\text{C}$  aus seiner Verbindung mit  $\text{NH}^2$  auf einfache Körper zu übertragen. Das Chlorkohlenoxydgas ( $\text{C} \cdot \text{Cl}^2$ ?) verdient aus diesem Gesichtspunkt untersucht zu werden.



zamid gebildet, woraus folgt, daß man den Körper  $\text{NH}^2$  nicht unpassend Amid nennen könnte.

Salmiak und Benzamid werden durch kaltes Wasser geschieden, indem dieses ersteren auflöst und letzteres als ein weißes Pulver zurückläßt, welches man nachher in kochendem Wasser auflöst, worin es beim Erkalten in Krystallen anschießt. War die Lösung sehr concentrirt, so gesteht die ganze Masse beim langsamen Erkalten zu einer Zusammenhäufung von feinen haarförmigen Nadeln, welche im Verlaufe einiger Tage, zuweilen einiger Stunden, eine ganz interessante Erscheinung von Dimorphie darbieten, darin bestehend, daß sich in der Masse Höhlungen bilden, in deren Mitte sich einige große, wohl ausgebildete Krystalle zeigen, und sich nach und nach die ganze Masse von haarfeinen Nadeln in große und regelmäßige Krystalle verwandelt. Sonst verhält seine gewöhnliche Art beim Erkalten zu krystallisiren, daß es, dem chlorsauren Kali ähnliche, perlmutterglänzende Blättchen bildet, die sich dann nicht weiter verändern. Die Krystallform ist ein gerades rhombisches Prisma, an welchem die scharfen Seitenkanten einer Fläche abgestumpft sind, auf welche die Zuschärfung der Endspitzen aufgesetzt ist. Bei bedeutender Vergrößerung dieser secundären Flächen bekommen die Krystalle das Ansehen von rechtwinkligen, 4seitigen Tafeln mit zugeschärften Seitenkanten. Die Krystalle sind durchsichtig, perlmutterglänzend, und zeigen gegen Wasser eine fettartige Repulsion. Bei  $+115^\circ$  schmilzt das Benzamid zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten großblättrig krystallinisch erstarrt. Es läßt sich unverändert überdestilliren; sein Dampf hat einen bittermandelartigen Geruch, ist leicht entzündlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser

ist es so wenig löslich, daß dieses kaum Geschmack davon annimmt, und durch Kochen mit Wasser wird es nicht im Geringsten zersetzt. In Alkohol, so wie in kochendem Aether, ist es leicht löslich; aus letzterem wird es besonders regelmässig krystallisirt erhalten. Alkalien und andere Salzbasen wirken in der Kälte wenig darauf, aber im Kochen bilden sie, in Folge von Wasserzersetzung, Benzoësäure und Ammoniak damit, indem sich der Sauerstoff mit dem Benzoyl, und der Wasserstoff mit dem Amid verbindet; das Ammoniak entweicht und die Benzoësäure bleibt mit der Base verbunden zurück. Von Säuren erleidet es dieselbe Veränderung; die Säure disponirt die Bildung von Ammoniak auf Kosten von Wasser, während sich das Benzoyl zu Benzoësäure oxydirt und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

Außerdem haben Liebig und Wöhler noch einige andere Producte bei anderen Zersetzungen des Benzamids beobachtet, aber nicht näher untersucht. Wird z. B. Benzamid mit einem grossen Ueberschuss von wasserfreier, kaustischer Baryterde behandelt, so geräth die Masse in eine unvollständige Schmelzung, es entwickelt sich Ammoniak, und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über. Derselbe bildet sich, ohne daß sich Ammoniak entwickelt, wenn Benzamid mit Kalium erbitzt wird, welches sich dabei gänzlich in Cyankalium zu verwandeln scheint. Endlich wird derselbe Körper erhalten, wiewohl in weit geringerer Menge, wenn Benzamid in Dampfform durch eine enge, glühende Glasröhre getrieben wird, wobei der grösste Theil des Benzamids unverändert übergeht. Dieser ölartige Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser, von aromatischem, süßlichem Ge-

nach und fast zuckersüßem Geschmack. Er ist mit leuchtender Flamme verbrennbar, und wird von concentrirten Säuren oder Alkalien nicht verändert, so wie sich auch Kalium ohne Veränderung darin schmelzen läßt. Seine Zusammensetzung scheint demnach sehr einfach zu sein.

#### Benzoëäther.

Das Chlorbenzoyl läßt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol vermischen. Nach einigen Minuten fängt das Gemische an sich zu erwärmen, es geräth ins Sieden und stößt Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus. Setzt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölarthiger Körper ab, der Benzoëäther ist. Zur völligen Reinheit wurde er analysirt und gab folgendes empirisches Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff . . .	72,529	18	72,37
Wasserstoff . . .	6,690	12	6,56
Sauerstoff . . .	20,781	4	21,07

Das rationelle Resultat ist 1 Atom wasserfreie Benzoësäure und 1 Atom Aether =  $C^7H^5O + H_2O$

#### Benzoïn.

Im Jahresb. 1832, p. 256. und 259., erwähne ich einiger Versuche von Robiquet und Bouteau Charlard so wie von Bonastre über eine aus Bittermandelöl gebildete, krystallisirte Substanz, welche keine Benzoësäure ist, wiewohl sie durch Behandlung des Oels mit einer kaustischen Kalilauge am besten erhalten wird. Die Natur dieses Körpers wurde von Liebig und Wöhler näher untersucht worden, und zwar mit einem unerwarteten Resultat. Aus dem Bittermandelöl bildet er sich unter gewissen, ganz verschiedenen Umständen. Am sichersten ist das Oel in einem damit angefüllten und verschlossenen Gefäße mit einer kaustischen Kalilauge in Berührung zu lassen, wobei es sich nach 3—4 Wochen

chen grossentheils in Krystalle verwandelt. Wird Wasser mit Bittermandelöl gesättigt, und diese Lösung alsdann mit etwas Kalihydrat versetzt, so sieht man schon nach einigen Tagen den neuen Körper in feinen Krystallen sich absetzen. Dieser Körper, den sie Benzoin nennen, hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl. Beide haben die empirische Formel  $C^{14}H^{12}O^2$  gemeinschaftlich; allein die rationelle ist verschieden, und für das Benzoin natürlicherweise nicht bekannt. So viel läßt sich sagen, daß es nicht  $Bz + H$  ist, da es von allen den Eigenschaften, welche einer solchen Zusammensetzung eigenthümlich sein würden, nur die behalten hat, daß es beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoffgas und Benzoësäure gibt. Vielleicht ist es ein zusammengesetzter Körper aus Atomen der ersten Ordnung, während der Benzoylwasserstoff zur zweiten Ordnung gehört.

Das Benzoin ist gewöhnlich zuerst gelblich, wird aber, durch Behandeln seiner Alkohol-Lösung mit Blutlaugenkohle, vollkommen farblos. Es bildet klare, glänzende, prismatische Krystalle, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei  $+120^\circ$ , läßt sich überdestilliren, erstarrt wieder krystallinisch, verbrennt mit Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln anschießt. Von Alkohol wird es aufgelöst, und von warmem bedeutend mehr als von kaltem. Von concentrirter warmer Salpetersäure wird es nicht zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit veilchenblauer Farbe auf, die aber bald braun, und in der Wärme schwarz wird, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Von kochendem kaustischen Kali wird es nicht verändert. Salzbilder erzeugen zwar eine Wasserstoff-

säure damit, aber keine Benzoylverbindung und keine Benzoesäure, sondern andere Producte. Es ließ sich nicht wieder in Bittermandelöl verwandeln. — Um nicht das Interesse dieser höchst interessanten Art zu vermindern, habe ich alle die nun erwähnten Thatsachen hier an einer Stelle und im Zusammenhange abgehandelt, ohne sie in diejenigen Abtheilungen des Berichtes zu vertheilen, in welche sie sonst hätten würden.

Organische  
Molecule.

Bei mikroskopischen Untersuchungen organischer Körper unter Wasser glaubte man kleine, sphärische Theilchen wahrzunehmen, von denen man vorstellte, sie könnten vielleicht die integrierenden Molecule sein (natürlicherweise selbst zusammengesetzt aus einer unberechenbaren Anzahl physischer Atome, woraus das organische Gewebe zusammengesetzt ist und welche man organische Atome genannt hat (vgl. mein Lehrbuch der Chemie, Bd. IV., p. 5.). Ehrenberg \*), der mit ungewöhnlichem Erfolge mikroskopische Forschungen in der Zoologie unternommen hat, beweist in einer Abhandlung, die von vielen auch nicht zoologischen Freunden wahrer Naturforschung mit Vergnügen gelesen wird, daß diese Molecule, deren Durchmesser von einigen Verfassern zu ungefähr  $\frac{1}{200}$  Millimeter oder  $\frac{1}{1750}$  Linie angegeben wird, weit größer sind als Infusionsthiere, denen er noch deutlich organisirte Theile unter dem Mikroskop entdecken konnte, und was z. B. noch möglich war, daß das Thier nicht mehr als  $\frac{1}{2000}$  Linie Durchmesser hatte, so daß also diese sphärischen Körper, auch sonst ihre Bestimmung sein kann, weder Molecule, noch für Atome angenommen werden können.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 1.

Brunner \*) hat verschiedene Vorschriften für Analyse organischer Körper gegeben, die hier <sup>ganischer</sup> Körper durch angeführt zu werden verdienen. Um den zur Un-Verbrennung. tersuchung bestimmten Körper von Wasser zu befreien, schreibt er das Trocknen im luftleeren Raum vor in der Art, daß Luft, die durch Chlorcalcium gegangen ist, abwechselnd eingelassen und wieder ausgepumpt wird. Das Gefäß, worin sich der zu trocknende Körper befindet, wird mit einem Gefäß umgeben, worin Wasser gekocht wird. Wenn er auf diese Weise nichts mehr an Gewicht verliert, wird das Gefäß, worin er enthalten ist, mit einem anderen umgeben, worin man ein Gemische von Wasser und Schwefelsäure, welches  $+110^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  als Siedepunkt hat, zum Kochen bringt. Wenn der Körper alsdann nichts mehr an Gewicht verliert, so ist er trocken. — Da verschiedene Körper bei einer etwas erhöhten Temperatur zu einer zähen Masse schmelzen, welche das Wasser stärker zurückhält, als es mit dem Pulver der Fall ist, so macht Brunner den Vorschlag, 2 Th. eines so geschmolzenen oder zähe fließenden Körpers mit 3 bis 4 Th. frisch geglühten Kohlenpulvers genau zu vermischen, und das Gemenge zu trocknen und zu wägen. Ich halte mich nicht bei den Vorsichtsmaafsregeln auf, die zur Vermeidung eines fehlerhaften Resultats empfohlen werden, weil, wenn auch ein solches vermieden werden könnte, was ich nicht für möglich halte, ein wenig Geduld doch immer besser zum Ziele führen wird. Die Kohle enthält stets eingesogene Luft, wovon sie beim Einsaugen eines liquiden Körpers einen Theil verliert, der nicht wieder aufgenommen wird. Sie enthält außerdem Asche, deren Bestandtheile auf eine

---

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 497.

nicht vorherzusehende Weise auf den zum Trocknen bestimmten Körper influiren könnten. Besser wäre jedenfalls Platinschwamm, besonders da die getrocknete Substanz direct bei dem Verbrennungsversuch angewendet werden könnte. — Die Art, die ich mich bei der Analyse der Bleioxyd-Verbindung organischer Körper bediene, und die darin besteht, daß eine abgewogene Menge davon in einem offenen Glas- oder Porzellangefäß verbrannt, der Rückstand gewogen, das Bleioxyd mit Essigsäure abgezogen, das zurückbleibende Blei gewogen, und diesem die zu seiner Oxydation erforderliche Sauerstoffmenge hinzugefügt wird, glaubt Brunner das zu verbessern, daß er den zu verbrennenden Körper mit dem 2- bis 3fachen Gewicht reinen Quarssandes vermischt, das Gemenge unter Umrühren in einem Uhrglase röstet, bis es gänzlich in ein gelbes Pulver verwandelt ist und beim Umrühren keine glimmenden Punkte mehr zeigt. Durch diese Methode wird unstreitig eine vollständige Verbrennung erreicht, dagegen aber geht gerade das, was mit diesem Verfahren bezweckt wird, absolute Genauigkeit, verloren. Einen Körper mit einem andern genau zusammen zu wägen und zu vermischen veranlaßt schon die Möglichkeit zu Fehlern, und beim Rösten umzuführen gibt unvermeidlich Fehler. — Brunner's Apparat zur Analyse durch Verbrennung ist recht sinnreich, und wird gewiß in vielen Fällen passend sein. Die Verbrennungsröhre des Apparats zur Aufsammlung des Wassers und des Ammoniaks ist ungefähr von der Art, wie der von mir angewandte und in meinem Lehrbuch beschriebene Verbrennungsapparat; statt daß aber die Verbrennungsröhre am hinteren Ende zugeschmolzen ist, ist sie bei Brunner offen, und hier wird die zu verbrennende

nende Substanz eingelegt. Im Anfang der Röhre, d. h. zunächst am ausgezogenen Ende derselben, durch welches die Verbrennungsproducte abgeleitet werden sollen, liegt etwas Amianth, darauf kommt  $1\frac{1}{2}$  Zoll lang Kupferoxyd, darauf wieder etwas Amianth, und dann die zu verbrennende Substanz, gemengt mit ihrem 15- bis 20fachen Gewicht reinem Quarz- pulver, und so eingefüllt, daß bei horizontaler Lage der Röhre ihr oberes Viertel der Länge nach leer ist; zuletzt kommt wieder etwas Amianth. Das offene Ende wird mittelst einer Kautschuckröhre an einen mit reinem und trockenem Sauerstoffgas gefüllten kleinen Gasbehälter befestigt, aus dem das Gas durch einfließendes Quecksilber ausgetrieben werden kann. Um die Verbrennung zu bewerkstelligen, wird das Kupferoxyd mit einer Argandschen Spirituslampe erhitzt und während der ganzen Operation im anfangenden Glühen erhalten. Die atmosphärische Luft wird durch ein wenig Sauerstoffgas ausgetrieben, und dann das Quarzgemenge mit einer anderen Spirituslampe erhitzt, indem man sie allmählig von dem einen Ende nach dem anderen zu weiter rückt, in dem Grade, als man sieht, daß das erhitze Stück vollkommen ausgebrannt ist. Das Kupferoxyd dient nur dazu, um vollkommen zu oxydiren, was vielleicht unvollständig verbrannt bis dahin gelangt wäre, und es wird dabei von dem überschüssig durchgehenden Sauerstoffgas unaufhörlich wieder oxydirt. Um nicht durch die Neigung des Kupferoxyds, Feuchtigkeit anzuziehen, Fehler zu veranlassen, wird es kurz vorher geglüht und in dem bedeckten Tiegel unter einer Glasglocke über Schwefelsäure erkalten gelassen. Der Inhalt des Sauerstoffgas-Behälters entspricht 16 Unzen Wasser für 0,3 Gramm zu verbrennender Substanz. Für stück-



stoffhaltige Substanzen ist diese Verbrennungsmethode nicht anwendbar; Brunner wendet in diesem Falle das gewöhnliche Gemenge mit Kupferoxyd an, legt aber in das Ende der Röhre zweifach kohlensaures Kali; er wendet dabei eine mehr als 76 Millimeter lange Gasentwickelungsröhre an, pumpt die Luft aus, treibt Kohlensäuregas aus dem Salz aus, pumpt wiederum aus, entwickelt Kohlensäuregas und pumpt von Neuem aus, so daß vor anfangender Verbrennung zuletzt alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Statt des wasserhaltigen Kali-Bicarbonats wäre gewiß kohlensaures Bleioxyd viel passender gewesen.

Ich habe diese Methoden darum angeführt, weil sie zweckmässig sind, und nicht darum, weil ich sie im Allgemeinen für leichter ausführbar halte, als die bereits in Anwendung gebrachten; es gibt aber Fälle, wo eine Methode einer anderen vorzuziehen ist. Die gewöhnliche Methode zur Verbrennung stickstofffreier Substanzen mit Kupferoxyd in einer Röhre, in deren Ende sich ein wenig geschmolzenes chlorsaures Kali befindet, läßt gewiß wenig zu wünschen übrig \*). Brunner bemerkt zwar, daß dabei zum Austrocknen der Masse im luftleeren Raum, nach dem Einfüllen in die Röhre, Einrichtungen und Operationen erforderlich seien, die umständlicher sein müßten, als die von ihm gewählte Methode. Ich darf aber hinzufügen, daß dies nach demselben Prinzip, wie die nach ihm eben angeführte Trocknung

---

\*) Eben so die so einfache und sichere Methode von Liebig, und die Anwendung der in Poggend. Annalen, XXVI p. 330. beschriebenen, kleinen Handluftpumpe. Wer jemals nach dieser Methode Analysen der Art gemacht hat, wird sich gewiß nach keiner andern umsehen. W.

im luftleeren Raum geschieht, allein mit einer weit einfacheren Vorrichtung.

Noch eine andere Arbeit über die Analyse organischer Substanzen durch Verbrennung ist von Henry und Plisson bekannt gemacht worden \*). Auch aus dieser, die eigentlich eine Umschreibung früherer Vorschläge ist, kann der Leser nichts Anwendbares entnehmen, was nicht schon früher von Anderen vorgeschlagen und angewendet gewesen wäre.

Eine Reihe von Versuchen über das Verhalten organischer Stoffe vor dem Löthrohr ist von v. Günther und von Lindner \*\*) in Beziehung auf Anwendung zur Erkennung solcher Stoffe ausgeführt worden. In Betreff des Einzelnen muß ich auf ihre Abhandlungen verweisen. Die Umstände, die ihnen hierbei als Erkennungs-Reactionen dienten, waren: ungleich leichte Schmelzbarkeit, mit oder ohne anfangende Verkohlung, mit oder ohne Aufblähen, der Geruch beim Verkohlen der Masse, der Rauch vor und während der Entzündung der Masse mit Flamme, rufsige oder nicht rufsige Flamme, Flüchtigkeit, Menge und Aussehen der Asche, ungleiche Verbrennlichkeit der Kohle, Phosphorescenz u. s. w. Es ist klar, daß, wenn man mit Urtheil diese und vielleicht noch andere Umstände anwendet, man zu brauchbaren Resultaten auf diesem Wege gelangen kann, wenn man auch niemals die Sicherheit wie bei unorganischen Körpern erreichen wird; immer aber bleiben die ersten Versuche auf diesem Wege lobenswerth. Sie wurden veranlaßt durch einen von dem Verein studirender Pharmaceuten in München ausgesetzten Preis,

Prüfung organischer Stoffe vor dem Löthrohr.

\*) Journal de Pharm. XVIII. 286.

\*\*) Buchner's Repert. XLI. 44. 117.

den v. Günther gewann, während Lindner das Accessit erhielt.

*Pflanzen-  
säuren.  
Essigsäure.*

Sebille-Auger \*) hat einige bemerkenswerthe Thatsachen über solche Essigsäure, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur starr ist, mitgetheilt. Die beste Bereitungsmethode ist aus essigsaurem Natron und Schwefelsäure. Letztere wird vor der Anwendung zum Kochen erhitzt, um sie von allem eingesogenen Wasser zu befreien. Das essigsaure Natron lässt man verwittern, pulvert es und trocknet es noch weiter in einem gusseisernen Kessel aus, mit der Vorsicht, dass es nicht schmilzt, worauf man 3 Th. essigsaures Natron mit 9,7 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem völlig trocknen Apparat destillirt. Diese Schwefelsäuremenge möchte indessen zu groß sein, denn sie beträgt ungefähr 6 Mal so viel, als erforderlich ist, um mit dem Natron des Salzes zweifach schwefelsaures Natron zu bilden. Die Destillation ist beendigt, wenn die Masse geschmolzen ist, — Bei der fabrikmässigen Ausführung dieser Methode erhält man das Destillat leicht mit etwas Schwefelsäure verunreinigt, weshalb man es über ein wenig wasserfreies essigsaures Natron undestilliren muss. Gegen das Ende bewirkt es ein starkes Stossen und erfordert Vorsicht. Die condensirte Säure krystallisirt bei  $+15^{\circ}$  in feinen Lamellen. Bisweilen lässt sie sich unter  $+15^{\circ}$  abkühlen ohne zu erstarren; aber bei der geringsten Bewegung erstarrt sie unter Wärme-Entwicklung. Die auf Papier getrockneten Krystalle schmelzen erst bei  $+22^{\circ}$ . Nach Sebille-Auger soll die krystallisirte Säure nach dem Schmelzen erst bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als zuvor erstarren.

\*) Journ. de Chimie med. VIII. 233.

Ihr Siedepunkt ist  $+119^{\circ}$ . Eine so beschaffene Säure kann für 8 Francs (etwas über 2 Thaler) das Pfund hergestellt werden, und gilt im Handel 12 Francs. Will man sie nicht von dieser Stärke haben, so kann sie viel wohlfeiler geliefert werden.

Matteucci\*) hat gefunden, daß ich die wahre Zusammensetzung der Essigsäure unrichtig verstanden habe. Er findet, daß die von mir, in Betreff der Zusammensetzung organischer Verbindungen, geäußerte Meinung, einer richtigen Ansicht davon hinderlich gewesen sei, wie dies nun offenbar aus den Resultaten hervorgehe, welche Gay-Lussac, Dumas u. a. aus der Analyse des Aethers und Alkohols gezogen haben, und verwundert sich, daß so ausgezeichnete Chemiker, wie Liebig, Wöhler und Robiquet gegen die letzteren, so entscheidend richtigen Ansichten Einwendungen machen konnten. Zufolge seiner Versuche glaubt Matteucci dahin gekommen zu sein, daß er beweisen kann, daß wenigstens einige Pflanzensäuren eine analoge Zusammensetzung wie die Blausäure haben, d. h., daß sie Wasserstoffsäuren von einem zusammengesetzten Körper seien, wobei er die Bestandtheile des Wassers in der wasserhaltigen Säure zu denen der Säure addirt, und so zuerst die richtige Anzahl von einfachen Atomen in der Säure erhalten zu haben glaubt. Nachdem er viele verschiedene Arten angegeben hat, wie nach dieser Ansicht die Essigsäure nicht zusammengesetzt sein kann, kommt er zuletzt zu der richtigen Ansicht, die  $(C^4 O^4) + 8H$  ist, und dies fin-

Zusammensetzung der Essigsäure.

---

\*) Della composizione degli acidi vegetabili e specialmente dell' acido acetico, osservazioni di C. Matteucci. Forlì 1832. Eine kleine, 14 Seiten lange Abhandlung, die ich mit der Post zugeschickt erhielt.

det er analog mit  $CN + H$  in der Cyanwasserstoffsäure, wiewohl bei letzterer die Sättigungseigenschaft von der Art ist, daß aller Wasserstoff von der Basis, womit sich die Säure verbindet, oxydirt wird, während dagegen bei der Essigsäure nur  $\frac{1}{2}$  vom Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Basis Wasser bilden würde. Den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht entnimmt er aus folgendem Versuch: In ein mit reinem Chlorgas gefülltes Gefäß wurde ein wenig concentrirte Essigsäure gebracht, (letztere durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd aus einer Porzellanretorte und nachherige Rectification erhalten, enthielt also natürlicherweise viel Spiritus pyroaceticus). Als dieses Gemische dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, condensirte es sich, und bei Oeffnen des Gefäßes über Quecksilber blieb eine Portion Gas zurück, die nach ihm eine Verbindung von Chlor mit Kohlenoxyd (Phosgen) war; im Uebrigen hatte sich Salzsäure und ein starkiger, krystallisirender Körper gebildet, letzterer in geringer Menge. Es war also klar, daß sich das Chlor zwischen den beiden Bestandtheile der Essigsäure, das Kohlenoxyd und den Wasserstoff, getheilt hatte. Allein ein noch kräftigerer Beweis ist folgender: Man brachte nur einen Strom von Kohlenoxydgas durch ein Gemenge von Wasser und Kupfer (letzteres wie durch Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wird) zu leiten, so oxydirt sich das Kupfer auf Kosten des Wassers, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Kohlenoxyd zu Essigsäure, die mit dem Oxyd eine blaue Auflösung bildet; bei Anwendung von Kupferoxyd geht dieß nicht. Matteucci hat indessen einen kleinen Umstand hierbei vergessen, der eine experimentale Widerlegung seines Versuchs ganz überflüssig macht, daß nämlich für jedes Atom

Essigsäure, das sich bildet, 4 Atome Kupfer oxydirt werden müssen, und sich also wohl das Kupfer mit einem basischen Salz überkleiden konnte, während sich außerdem noch ein Atom Kupferoxyd im Ueberschufs bildete, wenn überhaupt die Beobachtung auf irgend eine Weise richtig wäre; aber eine grünblaue Auflösung könnte nicht entstehen. — Eine solche Bildung der Essigsäure wäre, auch ohne alle theoretische Anwendung, eine wichtige Entdeckung. Vergebens liefs ich aber ein Gemenge von mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer und Wasser über Quecksilber in einer mit Kohlenoxydgas angefüllten Glocke eingeschlossen stehen; es war nach mehreren Tagen keine Spur von gegenseitiger Einwirkung zu entdecken.

Ich habe über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Citronensäure einige Versuche angestellt \*). Aufgefordert von einem meiner wissenschaftlichen Freunde, die Zusammensetzung dieser Säure näher zu untersuchen, mit besonderer Rücksicht auf ihren Wasserstoffgehalt, nahm ich in Folge hiervon diese Versuche vor. Dabei stiefs ich auf den Umstand, dafs ich ein citronensaures Bleioxyd, dessen Zusammensetzung mit der früher von mir bestimmten Zusammensetzung der Citronensäure übereinstimmte, nicht erhalten konnte. Diese Abweichung wurde dann Veranlassung zur weiteren Ausdehnung der Versuche. Es ergab sich, dafs bei der Analyse und Verbrennung des ausgewaschenen citronensauren Bleioxyds Kohlensäure und Wasser in einem Verhältnisse erhalten wurden, welches darin vollkommen mit meiner älteren Angabe übereinstimmte,

Citronensäure. Sättigungscapacität u. Zusammensetzung.

\*) K. Vet. Acad. Handl. 1832. pag. 120. u. Poggend. Annalen, Bd. XXVII. 281.

Citronensaures Bleioxyd.

dafs in dieser Säure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu einer gleichen Atomen-Anzahl enthalten sind, und dafs die wahrscheinlichste Anzahl davon, die 1 Atom Citronensäure ausmacht, 4 Atome von jedem Element ist. Bei Untersuchung des citronensauren Bleioxyds ergab es sich, dafs diese Säure mit Bleioxyd mehrere Salze bildet. Wird citronensaures Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in sehr verdünnter, kochender Salpetersäure aufgelöst, so schiefst beim Erkalten ein saures Salz daraus an, welches Sesquicitrat ist,  $\text{Pb}^2\text{C}^3 + 2\text{H}$ . Beim Auswaschen mit Wasser wird dieses Salz allmählig aber langsam zersetzt, indem sich ein saureres Salz auflöst, welches für sich nicht darstellbar ist, und diese Zersetzung hört nicht eher auf, als bis das Ungelöste in basisches Salz umgewandelt ist. Völlig eben so wird das neutrale citronensaure Bleioxyd zersetzt, und dies ist Ursache, warum man nicht durch Fällung und Auswaschung des Niederschlags neutrales citronensaures Bleioxyd auf einem und demselben Sättigungspunkt bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten kann. — Die Citronensäure gibt mit Bleioxyd zwei basische Salze. Das eine wird erhalten, wenn citronensaures Bleioxyd mit verdünntem kaustischen Ammoniak behandelt wird; der ungelöst bleibende Theil ist ein basisches Salz, welches aus  $4\text{Pb} + 3\text{C}$  besteht, eine ungewöhnliche Zusammensetzung, worin die Säure mit doppelt so viel Bleioxyd als im Sesquicitrat gesättigt ist. Das zweite Salz wird erhalten, wenn man das frisch gefällte, noch feuchte, aber ausgewaschene citronensaure Bleioxyd mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd digerirt, wobei das essigsaure Salz neutral wird. Die Zusammensetzung des mit Bleioxyd ge-

sättigten citronensauren Salzes ist  $\text{Pb}^2\bar{\text{C}}$ , und die Säure nimmt darin doppelt so viel Basis als in dem neutralen Salz auf.

Wird eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von neutralem, krystallisirtem citronensauren Natron gefällt, so erhält man neutrale citronensaure Baryterde, mit chemisch gebundenem Wasser,  $=\text{Ba}\bar{\text{C}} + 2\text{H}$ . Bei  $+100^\circ$  geht das Wasser weg und es bleibt das wasserfreie neutrale Salz zurück. Aber diese Basis gibt mit der Citronensäure auch ein saures Salz, welches erhalten wird, wenn das neutrale in kochender verdünnter Citronensäure aufgelöst und die Auflösung abgedampft wird, wobei es anschießt. Dieses Salz hat eine sehr anomale Zusammensetzung. Der Sauerstoff der Säure beträgt darin das 5fache von dem der Basis, und seine Formel wird, wenn man die Formel der Säure ausschreibt,  $\text{BaC}^5\text{H}^5\text{O}^5 + \text{H}$ . Ein Sesquicitrat gab die Baryterde nicht, wohl aber ein Bicitrat, welches zu einem Gummi eintrocknet und sich beim strengsten Austrocknen durchsichtig erhält.

Die Verbindungen der Citronensäure mit der Kalkerde sind analog mit den Barytsalzen. Das neutrale Salz enthält nur 1 Atom Wasser, welches bei  $+100^\circ$  weggeht. Ausser dem anomalen sauren Salz scheint es noch ein Sesquicitrat und ein Bicitrat zu geben. Letzteres ist gummiartig, krystallisirt aber nach völligem Austrocknen.

Das citronensaure Natron krystallisirt langsam aber regelmässig aus einer sich selbst überlassenen concentrirten Auflösung. Dieses Salz bietet eine grosse Merkwürdigkeit dar; wird es bis zu  $+100^\circ$  erhitzt, so verliert es  $17\frac{1}{2}$  p. c. an Gewicht, ohne bei  $+110^\circ$  mehr zu verlieren. Das bei  $110^\circ$  ge-



trocknete Salz ist  $\text{Na}\bar{\text{C}} + \text{H}$ . Das Wasser, welches es beim Trocknen im Wasserbade verliert (0,175), macht  $2\frac{1}{2}$  Atom aus. Dieß ist eine Anomalie; das Resultat aber ist constant. Wird ein Atomgewicht des bei  $+110^\circ$  getrockneten Salzes, welches noch 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, bis zu  $+190^\circ$  erhitzt, so verliert es nicht allein dieses Atom Wasser, sondern noch  $\frac{1}{2}$  Atom mehr, und dann nichts mehr bis bei  $+255^\circ$ , wo es durch die Hitze zerstört zu werden anfängt. Das Salz, welches bei  $+190^\circ$  sein Wasser und so viel vom Sauerstoff und Wasserstoff der Säure verloren hat, als  $\frac{1}{2}$  Atom entspricht, löst sich wieder vollkommen und ohne Farbe in Wasser auf, und gibt nach dem Krystallisiren wieder unverändertes, citronensaures Natron, welches nach dem Trocknen bei  $+100^\circ$  wieder vollkommen sein früheres Gewicht hat. Diese von dem gewöhnlichen Verhalten abweichenden Resultate kann ich nicht erklären; es scheint aber einen neutralen citronensauren Salzen, mit den stärkeren Basen, gemeinschaftliche Eigenschaft zu sein, bei einer  $+200^\circ$  nahe kommenden Temperatur  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser zu verlieren, welches das Salz in Berührung mit Wasser wieder aufnimmt. Citronensaure Baryterde, die bei  $+100^\circ$  ihr chemisch gebundenes Wasser verloren hat, erleidet durch Erhitzen bis zu  $+150^\circ$  keinen neuen Verlust; aber nach dem Erhitzen bis zu  $+190^\circ$  hat sie 3 Procent an Gewicht verloren, was sich durch längere Einwirkung dieser Temperatur nicht vermehrt, und dem Gewicht von  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser entspricht. Wird es alsdann mit Wasser übergossen und bei  $+100^\circ$  getrocknet, so findet man, daß es seine 3 Procent wieder aufgenommen hat. Bei den sauren citronensauren Salzen findet dieser Umstand nicht statt.

Das Natron bildet ein Sesquicitrat und ein Biciftrat. Beide trocknen zu einem klaren Gummi ein, schießen aber zuletzt gänzlich zu einer krystallinischen Masse an. Kali und Lithion geben ähnliche Salze wie das Natron.

Es bleibt mir noch übrig, eines nicht minder **Mehrere Arten von wasserhaltiger Citronensäure.** sonderbaren Verhaltens der Citronensäure zum Wasser zu erwähnen. Meine älteren Versuche hatten gezeigt, daß sich die Citronensäure nach zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden kann, in denen die Säure 3 und 6 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält. Diese entsprechen vollkommen z. B. dem Bleioxyd-Sesquicitrat und dem basischen Bleisalz, in welchem die Säure doppelt so viel Oxyd als im Sesquicitrat aufnimmt. Aber eine den neutralen Salzen entsprechende Verbindung war nicht bekannt. Leopold Gmelin führt in seinem vortrefflichen Handbuch (3te Aufl. II. 86.) an, daß wasserhaltige Citronensäure, gleich anderen wasserhaltigen Pflanzensäuren, bei  $+100^{\circ}$  nicht das Geringste verliere, während nach meinen Versuchen die krystallisirte Säure schon bei  $+50^{\circ}$  verwitterte. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, löste ich bei  $+100^{\circ}$  bis zur völligen Sättigung von derjenigen Citronensäure in Wasser auf, die die Eigenschaft hatte zu verwittern, und liefs die Lösung langsam erkalten, wobei sie in Krystallen anschoß, dem Ansehen nach verschieden von denen, die ich aufgelöst hatte. Diese Krystalle verloren bei  $+100^{\circ}$  kein Wasser. Bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur schmolzen sie zu einem klaren farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einem glasartigen Körper erstarrte; auch hierbei hatte die Säure nicht wesentlich von ihrem Wasser verloren, und war wieder zu unveränderter Citronensäure in Wasser löslich. Diese war  $\text{HC}$ , worin

der Sauerstoff der Säure 4 Mal so groß ist, wie der des Wassers.

Als die Lösung, woraus sich diese Krystalle abgesetzt hatten, der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, wurden Krystalle von der verwitternden Art erhalten, so daß also die eine Verbindung beim Krystallisiren während des Abkühlens, und die andere beim freiwilligen Verdunsten erhalten wird. Aber worin besteht zwischen beiden der Unterschied? Es ist etwas mehr als die Wassermenge, denn die eine Verbindung, die wir durch  $2\text{H} + \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$  ausdrücken können, verliert bei einer sehr geringen Menge die Hälfte ihres Wassergehalts; die andere dagegen,  $=\text{H} + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ , verliert nicht eher etwas, als bis sie zersetzt zu werden anfängt, und enthält doch  $\frac{1}{3}$  Wasser mehr, als in der vorübergehenden nach dem Verwittern zurückbleibt. Dem zufolge wird es wahrscheinlich, daß die Elemente der Citronensäure durch sehr unbedeutende Umstände veranlaßt werden, sich nach mehreren polymerischen Verhältnissen umzulegen, und daß die Salze, die wir oben Sesquicitrate genannt haben, und die basischen Verbindungen, worin sich die Basis des Sesquicitrats verdoppelt, d. h. worin die Säure 3 Mal den Sauerstoff der Basis enthält, eine Säure enthalten, die aus  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$  zusammengesetzt ist; die neutralen Salze dagegen, mit ihrem entsprechenden basischen Salz und ihren Bicitraten, eine Säure enthalten, die aus  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$  zusammengesetzt ist, gleich wie wir in den beiden sauren abnormen Baryt- und Kalkerde-Salzen eine Säure zu haben scheinen, die  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$  ist. — Der Umstand, daß die Citronensäure alle Elemente in einer gleichen Atomenanzahl enthält, macht ein solches Verhältniß möglich. Indessen dürfen wir uns nicht verhehlen, daß auch diese

diese Erklärung hinkend ist, denn im Falle sie richtig wäre, dürften vielleicht die Sesquicitrate nicht sauer sein. Auch erklärt sie nicht das bei dem Krystallwasser des Natronsalzes beobachtete, von den gewöhnlichen Regeln abweichende Verhalten, und nicht den Verlust von  $\frac{1}{3}$  Atom Wasser beim Erhitzen von neutralen citronensauren Salzen bis zu  $+190^\circ$ . Die richtige Theorie dieser Erscheinungen müßte aber erklären, wie alle diese beobachteten Thatsachen mit den Naturgesetzen in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Wird Citronensäure bei einer Temperatur geschmolzen, die ihre Zusammensetzung zerstört, so gibt sie eine braune, durchscheinende Masse. Wird diese in sehr wenigem warmen Wasser aufgelöst und zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, so schießt daraus eine andere Säure in kleinen weißen Körnern an, welche von der bitteren extractartigen Masse befreit werden können. Diese Säure ist keine der früher bekannt gewesenen, wenn sie anders nicht Akonitsäure ist, mit der sie in vieler Hinsicht Aehnlichkeit hat. Hr. Dahlström, welcher sich in meinem Laboratorium mit Versuchen über die Eigenschaften der Akonitsäure beschäftigt hat, hat es übernommen, eine vergleichende Untersuchung mit der oben erwähnten, aus der Citronensäure gebildeten Säure anzustellen.

Liebig \*) hat die Aepfelsäure einer neuen Analyse unterworfen und hat gefunden, daß sie genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Citronensäure, von der sie also eine isomerische Modification ist, ähnlich wie die Traubensäure von der Weinsäure.

\*) Privatim mitgetheilt.

Schon die im Jahresbericht 1832, p. 217., angeführte Analyse kam diesem Resultat nahe.

Guérin \*) hat durch Versuche auszumitteln gesucht, ob die Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Gummi oder Stärke entsteht, und die man für Aepfelsäure gehalten hat, in der That diese ist. Schon im Jahresbericht 1832, p. 218., führte ich Trommsdorff's Versuche hierüber an, welche ihm ein verneinendes Resultat gaben, indem er unter andern fand, daß das mit dieser Säure gebildete Bleisalz nicht in kochendem Wasser löslich und nicht krystallisirbar ist, wie es das äpfelsaure thut. Auch Guérin schließt aus seinen Versuchen, daß diese Säure nicht Aepfelsäure sei. Besonders schließt er es daraus, daß er die Säure nicht krystallisirt habe erhalten können. Dagegen löste sich sein Bleisalz in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in Schuppen, ganz ähnlich dem äpfelsauren Blei; ferner gab die Säure mit Ammoniak ein saures krystallisirendes Salz, unlöslich in Alkohol, — beides so übereinstimmende Verhältnisse mit der Aepfelsäure, daß es wohl möglich wäre, daß Guérin's Versuche das Gegentheil von dem Resultat beweisen, das er selbst daraus gezogen hat.

Brenzweinsäure.

Ueber die Brenzweinsäure sind von Gruner \*\*) ausführliche, und allem Anschein nach gute, Untersuchungen angestellt worden. Das Resultat davon ist in der Kürze folgendes: Am besten erhält man die Säure durch langsame Destillation von Weinsäure, bis zuletzt nur Kohle übrig bleibt. Auch kann sie aus einigen sauren weinsauren Salzen erhalten

\*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 280.

\*\*) Trommsdorff's N. Journal, XXIV. St. 2. p. 65.

werden, aber in geringerer Menge. Roher Weinstein, weinsaurer Kalk und Baryt geben nichts. Das Destillat wird von dem Oel abgeseiht und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt. Die wässrige Lösung der Säure wird im Wasserbade concentrirt und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene behält lange einen üblen Geruch. Auch kann man die abgeseimte Säure mit kohlensaurem Baryt sättigen, durch Verdunsten concentriren und das brenzweinsaure Salz mit Alkohol niederschlagen, welcher essigsauren Baryt aufgelöst behält, worauf man ersteres durch Schwefelsäure zersetzt. Die Säure krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln, ist farblos, durchsichtig, ohne Geruch und von angenehm saurem Geschmack. Sie schmilzt bei  $+100^{\circ}$  und verliert 8 p. c. Wasser, behält aber noch 13 proc. zurück, welches sich erst durch eine Basis abscheiden läßt. Diese 13 proc. machen 1 Atom Wasser aus. Die beim Trocknen weggehenden 8 proc. scheinen in keinem gewöhnlichen Verhältniß zur Säure zu stehen; vielleicht hat sich hier ein Beobachtungsfehler eingeschlichen. Die Säure ist sublimirbar, wobei jedoch ein Theil in ein süß schmeckendes und angenehm riechendes Oel, welches einen Theil der Säure auflöst, zersetzt wird. Dabei bildet sich auch etwas Wasser. In offner Luft ist die Säure entzündlich. Bei  $+15^{\circ}$  wird sie von 3 Th. Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird leicht gelb oder braun; nach dem Abdampfen erhält man nur einen Theil der Säure wieder unverändert krystallisirt, indem sich der übrige Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt, wie es scheint unter gleichzeitiger Bildung von ein wenig Essigsäure. Sie ist in

Alkohol und Aether löslich. Von Chlor soll sie in Citronensäure verwandelt werden, was, so große Wahrscheinlichkeit es auch zufolge der Zusammensetzung der Brenzweinsäure für sich hat, doch einer näheren Untersuchung bedarf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in der Kälte nicht verändert. Salzsäure wirkt nicht darauf.

Nach Gruner's Analyse besteht diese Säure aus 41,140 Kohlenstoff, 5,0375 Wasserstoff und 53,3225 Sauerstoff  $= C^4 H^6 O^4$  oder  $C^4 H^6 + 4O$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{4}$  von ihrem Sauerstoffgehalt  $= 13,455$ , und ihr Atom wiegt 743,1885. Es ist bemerkenswerth, daß sie dasselbe Radical wie die Essigsäure enthält, verbunden mit einem Atom Sauerstoff mehr als in dieser, welche  $C^4 H^6 + 3O$  ist. Gruner schlägt für die Brenzweinsäure das Zeichen  $\overline{T}$  vor.

Brenzwein-  
saure Salze.

Diese Säure bildet eigene Salze; die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind krystallisirbar und in Wasser und Alkohol löslich. Bei höherer Temperatur verkohlen sie sich unter Aufblähen und Ausstossung eines unangenehmen Geruchs, entzünden sich und verbrennen mit gelber Flamme. Ihre verdünnten wässrigen Auflösungen zersetzen sich bei höherer Temperatur wie die Säure selbst, indem sich die Base mit Kohlensäure und wahrscheinlich auch mit Essigsäure verbindet, unter gleichzeitiger Bildung einer braunen Materie. Mit Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Wasser destillirt, geben sie Ameisensäure.

Die Salze mit alkalischer Basis krystallisiren in feinen Nadeln. Das *Kalisalz*, welches in der Luft etwas feucht wird, enthält 14,62 proc., oder 2 At. Krystall-Wasser. Im *Natronsalz* fand er 20,9 p. c. Wasser, was  $2\frac{1}{2}$  Atom ausmacht. Das *Kalksalz* ist

in Wasser schwerlöslich. Wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur auf kohlen sauren Kalk gegossen, so bildet sich ein saures Salz, aus dem sich beim Verdunsten eine Portion neutrales Salz absetzt, worauf der gelbe Rückstand zu einer nicht krystallinischen gelben Masse eintrocknet. Alkohol zieht aus dieser eine Portion Säure aus und verwandelt den Rückstand in neutrales Salz. Auch aus der Auflösung dieses Salzes fällt Alkohol das letztere Salz, da es in diesem unlöslich ist. Es krystallisirt in glänzenden, in der Luft verwitternden Nadeln. Die *Barytsalze*, das saure und das neutrale, verhalten sich wie die Kalksalze. Das neutrale enthält 2 Atome Wasser oder 12 proc. Das saure, mit Kali gesättigt, gibt ein leichtlösliches, krystallisirendes Doppelsalz,  $= \text{Ba} \overline{\text{T}} + \text{K} \overline{\text{T}} + 2 \text{H}$ , welches bei  $+125^{\circ}$  kein Wasser verliert. Auf gleiche Weise erhält man mit Natron ein in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Das *Strontiansalz* verhält sich wie das Kalksalz, krystallisirt in 4seitigen Prismen, enthält 13,88 p. c. oder 2 At. Wasser, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser schwerlöslich. Es krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung, oder bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung, einige Zeit nach der Vermischung der Flüssigkeiten, in sternförmig gruppirten Nadeln. Es enthält 9,58 proc. oder 2 At. Wasser. Wird es mit kaustischem Ammoniak behandelt, so bleibt ein basisches Salz ungelöst, dessen Zusammensetzung  $\text{Pb}^2 \overline{\text{T}} + \text{H}$  ist, und wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so krystallisirt daraus ein Doppelsalz in durchsichtigen, 4seitigen Prismen. Durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen verliert es sein Ammoniak und verwandelt sich in eine zähe Masse. Das *Zinkoxydsalz* ist in Was-



ser schwerlöslich. Es wird durch Auflösen von Zinnoxid in Brenzweinsäure und nachherige Zumischung von Alkohol erhalten, welcher das neutrale Salz in weißen Flocken abscheidet. Die Lösung des Zinnoxids in der Säure enthält ein saures Salz, welches zu einer durchsichtigen, glänzenden, in Wasser unlöslichen leicht löslichen Masse eintrocknet. Das Cadmiumsalz bildet sich wie das Zinksalz. Das neutrale mit Alkohol gefällte Salz enthält 6,83 p. c. oder 1 At. Wasser, das es bei  $+130^{\circ}$  verliert. Das Kupfersalz krystallisirt in kleinen, 4seitigen Nadeln, welches in Wasser leicht löslich, wiewohl das Cadmiumoxyd ziemlich langsam von der Säure aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist  $\text{Cd T}^2 + 2 \text{H}$ . Das Eisenoxydsalz wird erhalten durch Auflösen des Oxyds in der Säure. Die Auflösung ist braun und setzt beim Verdunsten kleine braune, in Wasser unlösliche unveränderliche Nadeln ab. Das Kupferoxydsalz ist schön blaugrün, in Wasser unlöslich, und enthält 15,4 p. c. oder 2 At. Wasser. Von Wasser wird es in ein basisches Salz verwandelt, welches 2 At. Basis auf 1 Atom Säure enthält. Mit Ammoniak bildet das neutrale Salz ein blaues, in Wasser fast unlösliches basisches Doppelsalz, welches sich in Ammoniak löst und daraus durch Alkohol nicht gefällt wird, sich aber beim Verdunsten von Ammoniak absetzt. Das Quecksilberoxydsalz wird erhalten durch Auflösung des Oxyds in der Säure, die Auflösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche von kaltem Wasser zersetzt, von kochendem Wasser aber aufgelöst wird, aus welcher Auflösung sich beim Erkalten kleine, kugelförmige Krystallmassen absetzen. Das Antimonoxydsalz ist im Wasser schwerlöslich, kann aber in kleinen, unregelmäßigen, gelblichen Krystallen erhalten werden.

Außer der nun beschriebenen Brenzweinsäure hat Gruner noch eine zweite gefunden, die erst gegen das Ende der Destillation kommt, wenn der kohlige Rückstand geglüht wird. Man scheidet diese Säure durch Umdestilliren des vom Oel abgeseihten Destillats ab, bis nur Harz in der Retorte zurückbleibt, aus dem sich bei einer Temperatur von  $+125$  bis  $140^{\circ}$  unter Aufblähen Dämpfe entwickeln, welche sich im Halse und Gewölbe der Retorte in Krystallen ansetzen; diese sind die Säure. Sie wird auch bei der Destillation des Kupfersalzes erhalten, aber in beiden Fällen in sehr geringer Menge. Diese Säure bildet durchsichtige, farblose Krystalle, ohne Geschmack und Geruch. In einem offenen Löffel verflüchtigt sie sich bei einer sehr geringen Hitze mit weissen Dämpfen, die stark zum Husten reizen, worauf sie sich entzündet und mit Flamme verbrennt. In Wasser ist sie fast unlöslich; aber von Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure wird sie aufgelöst; in letzterer ist sie unter den ersten Destillationsproducten der Weinsäure aufgelöst enthalten. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Mit den Alkalien gibt sie lösliche Salze, woraus sie von Säuren, selbst von Essigsäure, gefällt wird. Aus essigsaurem Bleioxyd schlägt sie ein weisses krystallinisches Salz nieder.

Zweite  
Brenzwein-  
säure.

Dieselbe Säure wird auf gleiche Weise, auch durch Destillation der Traubensäure erhalten, wiewohl die Brenztraubensäure im Uebrigen ihren Eigenschaften nach charakteristisch verschieden ist von der Brenzweinsäure, von der sie möglicherweise eine isomerische Modification sein könnte.

Da es bekannt ist, daß mehrere Säuren bei der trocknen Destillation mehr als eine Brenzsäure bilden, so ist unsere, schon an sich verwerfliche No-

menclatür für diese Destillationsproducte nun nicht mehr ausreichend. Für diese, auf wissenschaftliche Prinzipien gegründete, und nicht zu lange und für die Aussprache nicht unangenehme Namen zu finden, ist nun ein großes Desideratum geworden.

#### Benzoësäure.

In der oben angeführten merkwürdigen Untersuchung von Liebig und Wöhler habe ich der Umstände erwähnt, unter denen sich die Benzoësäure aus dem Benzoylwasserstoff bildet. Die daselbst angegebenen Atomzahlen für diese Säure weichen von denen ab, die ich selbst aus meinen Versuchen abgeleitet habe. Liebig und Wöhler haben daher die Benzoësäure einer neuen Analyse unterworfen, und haben dazu benzoësaures Silberoxyd genommen, ein Salz, welches vollkommen frei von chemisch gebundenem Wasser erhalten werden kann. Dabei ergab es sich, daß die Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure  $C^{14}H^{10}O^2$ , und die der wasserhaltigen  $C^{14}H^{12}O^4$  ist. Folgendes ist das Resultat der Analyse der wasserfreien Säure:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	74,378	14	74,70
Wasserstoff . . . .	4,567	10	4,36
Sauerstoff . . . .	21,055	3	20,94,

was also vollkommen mit den Resultaten übereinstimmt, die bei Behandlung des Benzoylwasserstoffs mit anderen Körpern erhalten wurden.

Die Verfasser hatten die Güte, vor Bekanntmachung ihrer Versuche mir diese Resultate mitzutheilen, mit der Bitte, daß ich sie prüfen möchte, was ich auch gethan habe \*). Als ich in meinem Journal die Notizen über meine im Jahre 1813 mit dieser Säure angestellten Analysen aufsuchte, fand

\*) Annalen der Pharmacie, III. 282.

ich eine Analyse von krystallisirter Benzoësäure, die mit der ibrigen vollkommen übereinstimmte. — Allein da ich versucht hatte, durch Sättigung der Benzoësäure mit Bleioxyd den in ihr vermutheten Wassergehalt auszutreiben, und dabei keines erhielt, so zog ich daraus den falschen Schluss, daß die Säure kein chemisch gebundenes Wasser enthalte, und dadurch wurde das Resultat schlecht übereinstimmend, da ich nachher bei der Analyse ein Bleisalz anwandte, welches durch starkes Trocknen wirklich eine Quantität seines chemisch gebundenen Wassers verloren hatte. Ich schrieb dies dem Umstand zu, daß sich bei der Analyse etwas Säure sublimirt hätte, da ich wirklich einmal Spuren davon im Gasleitungsrohre gefunden hatte, und um diesen Fehler zu vermeiden, bereitete und analysirte ich das basische Bleisalz der Säure. Das Multiplum von Basis in diesem Salz gab mir zugleich die Sauerstoff-Multipla in der Säure. Diese Analyse gab dann von 0,317 Grm. Säure, die verbrannt wurde, 0,1414 Grm. Wasser und 0,8645 Kohlensäure, was zu  $C^{15}H^{12}O^3$  berechnet wurde. Allein das Atomgewicht des Wasserstoffs war damals noch nicht richtig bestimmt (im Wasser nahm man 12,75 p. c. Wasserstoff an), und eben so wenig war das des Kohlenstoffs richtig bekannt. Werden nun diese Data vom Versuche nach den corrigirten Atomgewichten umgerechnet, so wird das Resultat der Analyse von 100 Th. der wasserfreien Säure: 75,405 Kohlenstoff, 4,351 Wasserstoff und 19,644 Sauerstoff, was, wiewohl noch immer abweichend von der Berechnung, der von Liebig und Wöhler gegebenen Formel doch näher kommt, als irgend einer anderen. Außerdem habe ich durch die Analyse des benzoësauren Silberoxyds das Resultat erhalten, welches nach ihrer Formel erhalten

werden mufs, und die Analyse des benzoësauren Bleioxyds zeigt die Gegenwart von 1 Atom Wasser in diesem Salz an.

Ameisen-  
säure.

Döbereiner \*) empfiehlt den Chemikern den allgemeineren Gebrauch der Ameisensäure und ihrer Salze wegen ihrer grossen Anwendbarkeit zur vollkommenen Fällung der edlen Metalle aus ihrer mit anderen Metallsalzen gemischten Auflösung, und schreibt, für den Fall, daß ihre Anwendung allgemeiner und die Bereitung dieser Säure mehr im Grossen ein Bedürfnis würde, folgende Bereitungsart vor: 1 Th. Zucker wird in 2 Th. Wasser aufgelöst, mit  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Th. fein geriebenem guten Braunstein vermischt, das Gemenge bis zu  $+60^{\circ}$  erhitzt, und demselben dann 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 1 Th. Wasser verdünnt wurde, zugesetzt. Das Gefäß, worin diese Mischung geschieht, ist ein Destillationsgefäß von wenigstens 15 Mal größerem Volumen, als das der Masse. Das Gemische wird mit einem hölzernen Spatel ungerührt, wobei ein heftiges Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure entsteht; diese riecht stark nach Ameisensäure, weshalb man die Dämpfe durch Aufsetzung des Halses und Einleitung in den Kühlapparat auf sammeln mufs. Nachdem die erste stürmische Einwirkung der Schwefelsäure beendigt ist, setzt man noch 2 Th. mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu, und destillirt alsdann die Masse bis fast zur Trockne ab. Die Ameisensäure destillirt, nebst einem zugleich gebildeten ätherartigen Körper über, von dem die Säure dadurch befreit werden kann, daß man sie mit Alkali oder Kalk sättigt, und den flüchtigen Körper alsdann abdestillirt. Döbereiner scheint densel-

\*) Annalen der Pharmacie, III. 144.

ben nicht näher untersucht zu haben. 1 Pfund Zucker gibt so viel Ameisensäure, als 10 bis 12 Loth kohlensauren Kalk sättigen kann. Der Rückstand im Destillationsapparat besteht aus schwefelsaurem Manganoxydul, Aepfelsäure und einem extractartigen Körper, von dem Döbereiner im Vorbeigehen bemerkt, daß er statt des Eisenvitriols zur Desoxydation des Indigo's anwendbar sei.

Henry und Plisson \*) haben ihre Analyse **Chinasäure.** der Chinasäure (Jahresb. 1831, p. 186.) wiederholt; sie wandten nun dazu krystallisirte und bei  $+100^{\circ}$  getrocknete Chinasäure an, und fanden sie aus 46,80 Kohlenstoff, 5,71 Wasserstoff und 44,99 Sauerstoff zusammengesetzt, was vollkommen mit der von Liebig von dieser Säure gemachten Analyse übereinstimmt (Jahresb. 1832, p. 220.). Wiewohl man also glauben sollte, daß diese Frage nun definitiv entschieden wäre, so liegt doch schon in dieser Uebereinstimmung ein Anlaß zu Mißtrauen, in sofern nämlich, als Liebig die Chinasäure in ihrer vorher von Wasser befreiten Verbindung mit einer Basis analysirte, Henry und Plisson aber ihre Analyse mit der krystallisirten, bei  $+100^{\circ}$  getrockneten, also noch wasserhaltigen Säure anstellten. Nun hat ein Tertius Interveniens, Baup \*\*), eine neue Untersuchung darüber mitgetheilt, die bei einer flüchtigen Betrachtung der Angaben diese Frage zu erledigen scheint, sie aber im Gegentheil noch verwickelter macht, und dies noch ferner dadurch vermehrt, daß er nach der so gewöhnlichen französischen Manier die Mittheilung der analytischen Details, welche die eigentliche Möglichkeit der Controle enthalten, au-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 56.

\*\*) A. a. O.

fscher Acht läßt, und nur das daraus berechnete Resultat angibt.

„Die Analyse,“ sagt er, „die ich von derselben Säure in ihrer Verbindung mit Kalkerde, als chinasäure Kalkerde mit Krystallwasser, und in ihrem basischen Kupferoxydsalz durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellt habe, hat mir Resultate gegeben, die so gut mit der Analyse verschiedener chinasaurer Salze und mit der Theorie übereinstimmen, daß ich die durch die Versuche gefundenen Zahlen unmittelbar mit den aus der Theorie abgeleiteten vertauschen zu müssen glaube. Die wasserfreie Chinasäure besteht aus 15 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 10 At. Sauerstoff, oder in 100 Th. aus 50,0 Kohlenstoff, 5,556 Wasserstoff und 44,444 Sauerstoff, oder sie ist ein Kohlenstoff-Hydrat, halb aus Kohlenstoff, halb aus Wasser zusammengesetzt.“ Diese Zahlen sind nach Thomson's Atomgewichten berechnet. Der Leser ist nicht einmal im Stande zu sehen, was Baup für eine annehmbare Annäherung zum theoretischen Resultat hält. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu erklären, daß kein Chemiker, der in einer ausführlichen Abhandlung auf diese Weise seine Resultate mittheilt, einen Anspruch auf Vertrauen auf dieselben machen kann. Die Wahrheit hiervon wird noch einleuchtender, wenn man Baup's Angaben über die von ihm analysirten Verbindungen etwas näher betrachtet. Die chinasäure Kalkerde im krystallisirten Zustand enthält, nach Baup, 10 Atome Wasser, was nach seinem Atomgewicht der Chinasäure 30,2 p. c. ausmacht, oder gerade 30, wenn es nach den richtigeren Atomgewichten der Elemente berichtigt wird; wird aber das Salz getrocknet, selbst bis zu  $+130^{\circ}$ , so verliert es nach seiner eignen An-

gab nicht mehr als 29,5. Damit sein Resultat mit der Berechnung übereinstimme, nimmt er also an, daß von dem bei der Verbrennungs-Analyse erhaltenen Wasser,  $\frac{1}{4}$  Proc. vom Gewicht des Salzes Krystallwasser mehr war, als durch eine strenge Probe beweislich darin zu finden ist. Dagegen ist es bekannt, daß man in solchen Fällen wohl etwas zu viel, aber keinesweges zu wenig Wasser bekommen kann. Außerdem findet zwischen seiner und Liebig's Analyse von demselben Salz ein wesentlicher Unterschied statt. Der letztere fand, daß das krystallisirte Salz 28,2 p. c. Krystallwasser, welches bei  $+100^{\circ}$  weggeht, und 8,87 p. c. Kalkerde enthält. Baup findet 9,396 p. c. Kalkerde, es ist also hier mehr als  $\frac{1}{4}$  Proc. Unterschied in der Quantität desjenigen Bestandtheils, der unter allen am leichtesten zu bestimmen ist. — Das andere Salz, welches zur Analyse der Chinasäure durch Verbrennung diente, war basisch chinasaures Kupferoxyd, zusammengesetzt aus: 57,931 Chinasäure, 27,586 Kupferoxyd und 14,483 Wasser. Bei Berechnung der Zusammensetzung dieses Salzes ist es offenbar, daß 1 At. Chinasäure, nach Baup's eigenem Atomgewicht, mit 2,183 At. Kupferoxyd verbunden ist. Da auch das Wasser in keinem Atom-Verhältniß zum Kupferoxyd steht, so ist es klar, daß, wenn anders das analytische Resultat richtig ist, Baup es mit zwei ungefähr gleich schwerlöslichen basischen Salzen, deren Krystalle bei seinem Versuch zusammengekommen waren, zu thun hatte. Jedermann sieht ein, daß Analysen, die auf so unsichere Basen gegründet sind, nicht angenommen werden können. Baup bestimmte ferner den Wassergehalt der krystallisirten Säure auf die Art, daß er untersuchte, wie viel Kohlensäuregas ein gegebenes Gewicht davon entwickelt (nach dem Mit-



tel von 1 Gramm: 58,6 C. Centimeter bei 0° Temp. und 76 Millim. Druck, in wasserfreiem Zustand); hieraus berechnet er, daß sie aus 1 At. Wasser und 1 At. Säure besteht. Diese Art von Versuchen kann wohl passend sein, wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob die Säure Wasser enthält, und, wenn dies der Fall ist, ob ein oder 2 Atome; und es kann für seinen Endzweck für zuverlässig gehalten werden; aber daß das Resultat davon mehr mit Baup's eigem Atomgewicht der Säure, nämlich 2271,31, und nicht mit dem von Liebig, welches 2496,31 ist, übereinstimmt, beweist nichts gegen den letzteren, denn einer solchen Genauigkeit ist diese Bestimmungsweise des Wassergehalts nicht fähig.

Chinasäure  
Salze.

Bei dieser Gelegenheit hat Baup auch einige chinasäure Salze untersucht. *Kali* und *Ammoniak* geben mit der Chinasäure keine krystallisirende Salze, weder im neutralen Zustand, noch mit überschüssiger Säure. Das *Natronsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten. Bei  $+15^{\circ}$  ist es in seinem halben Gewicht Wasser löslich, und es enthält 14,566 oder 4 At. Wasser. Das *Kalksalz* krystallisirt in 6seitigen Tafeln. Sein Wassergehalt ist oben erwähnt. Baup macht darauf aufmerksam, daß diejenigen, welche Chinin im Großen fabriciren, eine Portion von diesem, mit so geringer Mühe darstellbaren Salze bereiten möchten. Man macht eine kalte Infusion von Chinarinde, wobei sich das Kalksalz auflöst, schlägt die Chinabasen mit etwas Kalkhydrat nieder und scheidet sie ab; setzt einen Ueberschuß von Kalkhydrat hinzu, wodurch sich der Chinagerbstoff und sein Absatz niederschlägt; filtrirt und dampft zur dicken Syrupsconsistenz ab; an einem kühlen Ort, am besten im Winter, krystallisirt das Salz nach einigen Tagen heraus. Man ver-

mischt alsdann die Mutterlauge mit Wasser, nimmt die Krystalle heraus, spült sie mit ein wenig eiskaltem Wasser ab, löst sie auf, behandelt mit Thierkohle und läßt von Neuem krystallisiren. Die hierzu angewandte Chinarinde, die durch diese Behandlung nur unbedeutend von ihrem Chiningehalt verlor, wurde alsdann weiter der gewöhnlichen Operation zur Ausziehung des letzteren unterworfen. Auf diese Weise könne das Salz, wie Baup glaubt, centnerweise in den Fabriken erhalten werden. Das *Strontiansalz* ist mit dem Kalksalz isomorph, und enthält 27,95 p. c. oder 10 At. Wasser, die es jedoch durch Verwittern schnell verliert. Bei  $+12^{\circ}$  ist es in 2 Th. Wasser löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt in der Art von Dodecaëdern, die von zwei, mit der Basis verbundenen, spitzen 6seitigen Pyramiden gebildet werden, und nicht in spitzen Octaëdern, wie Henry und Plisson angeben. Es enthält 17,42 p. c. oder 6 At. Wasser. Das *Bleisalz* ist in Wasser so leicht löslich, daß es aus einer syrupdicken Lösung nur schwierig in Nadeln anschießt. Es enthält 5,807 p. c. oder 2 At. Wasser. Baup beschreibt ein basisches Bleisalz, welches erhalten werden soll, wenn ein neutrales chinasaures Alkali mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt werde, indem er von letzterem nicht so viel zusetzt, daß alle Chinasaure niedergeschlagen wird. In diesem Salz fand er die Säure verbunden mit zwischen 4 und 5 At. Bleioxyd, oder 100 Th. Säure mit 266,666 Th. Bleioxyd. Diejenigen, die Analysen machen wollen, in der Absicht, wirkliche chemische Relationen zu bestimmen, müssen vor allen Dingen verstehen, wirklich chemische Verbindungen hervorzubringen. Basisches essigsaures Bleioxyd enthält auf 1 At. Säure 3 At. Oxyd. Wenn die Chinasaure nicht in diesem

Verhältniß mit dem Oxyd verbindbar ist, was wohl wahrscheinlich ist, so müssen sich zwei andere Verbindungen nach anderen Verhältnissen bilden; allein hier tritt der sonderbare Umstand ein, daß, obgleich kein basisches essigsaures Blei im Ueberschuß hinzukam, der Niederschlag doch mehr Basis enthielt, als das fallende Salz liefern konnte, ohne daß mit einem einzigen Wort erwähnt wird, daß die Flüssigkeit sauer geworden wäre. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt aus einer sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in hellblauen, in der Luft verwitternden Nadeln. Es enthält 16,981 p. c. oder 5 At. Wasser. Von Wasser wird es zersetzt, welches ein basisches Salz ungelöst läßt, besonders beim Erwärmen; beim Wiederauflösen muß es daher mit Wasser übergossen werden, welches ein wenig Chinasäure aufgelöst enthält. Das *basische Salz* ist in Wasser schwerlöslich; außer auf die genannte Art, wird es auch durch Vermischung von aufgelöstem chinasäuren Alkali mit essigsaurem Kupferoxyd erhalten. Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd wird es aber nicht erhalten. Bei  $+18^{\circ}$  wird es von 1150 bis 1200 Th. Wassers aufgelöst. Kochend heißes Wasser löst mehr auf, und daraus krystallisirt es in kleinen, glänzenden, grünen, luftbeständigen Krystallen. Das *Silberoxydsalz* ist in Wasser leichtlöslich, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an einem dunklen Ort in weißen Warzen. Es enthält kein Wasser, und möchte also zur Bestimmung des wirklichen Atomgewichts der Chinasäure die zuverlässigste Verbindung sein.

**Mekonsäure.**

Robiquet \*) hat verschiedene Untersuchungen über die Mekonsäure mitgetheilt, die, wenn sie auch

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 236.

auch mancherlei Unrichtigkeiten enthalten, gleichwohl immer von großem Interesse sind. Die Mekonsäure wird auf folgende Art bereitet: Man zerschneidet Opium in dünne Scheiben, und extrahirt diese vollständig zu wiederholten Malen mit Wasser von  $+38^{\circ}$ ; die so erhaltenen Lösungen werden in einem Gefäß von verzinnem Eisenblech abgedampft, unter Zusatz von etwas grobgepulvertem Marmor, zur Sättigung der freien Säure. Wenn die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdunstet ist, wird sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium im Ueberschuß vermischt und damit aufgeköcht, worauf sie in ein Gefäß zum Abkühlen abgegossen wird. Durch diese Operation wird mekonsaure Kalkerde niedergeschlagen, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung vor der Zumischung des Chlorcalciums war. Man vermischt alsdann die kalte Masse mit kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, die man zur Bereitung von Morphin verwendet, ab, und presst die abgesetzte mekonsaure Kalkerde aus. 1 Th. davon wird alsdann mit 10 Th. Wassers angerührt, welches zuvor bis zu ungefähr  $+90^{\circ}$  erhitzt war, aber nicht darüber, weil sich sonst die Mekonsäure verändern würde. Zu diesem Gemenge setzt man unter fleißigem Umrühren Salzsäure, bis sich die mekonsaure Kalkerde, bis auf ein wenig Gyps, der sich zugleich aus der Opiumlösung niederschlägt, aufgelöst hat. Die Lösung wird durch ein Filtrum filtrirt, welches eisenoxydfrei sein muß, weil sich sonst dadurch die Flüssigkeit roth färben würde. Beim Erkalten krystallisirt in großer Menge zweifach mekonsaure Kalkerde in leichten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln, die auf ein Sehtuch genommen, ausgepresst und wieder in  $+90^{\circ}$  warmem Wasser gelöst werden, worauf man zu der Lö-

sung halb so viel con  
ursprünglich die angew  
wog. Nachdem man d  
zwischen  $+80^{\circ}$  und 91  
erkalten, während dess  
sirt. Dabei pflegt sich  
leichterer und feinerer  
öfters abschlämmen las  
Kalk sind, der neue Au  
Salzsäure erfordert. Hi  
stalle nach dem Auspre  
Platinblech einen Rüel  
Neuem in  $+90^{\circ}$  warme  
säure versetzt und um  
wenn auch kein Rücksta  
so ist die Säure doch i  
graulichgelbe Farbe. I  
mischt man die krystal  
4fachen Gewicht Wass  
nem Pulver, und sättigt  
tritten Lösung von kau  
entstehende breiartige B  
sich das Salz aufgelöst  
ringer Zusatz von Was  
läßt man sie erkalten,  
Kali ganz weiß wieder z  
dem gefärbten Liquidum  
saures Salz aufgelöst e  
gewinnen läßt, wiewoh  
Das weiße Salz wird i  
und mit überschüssiger  
kalten krystallisirt, farb  
Zustande bildet sie sch  
Sie ist in 4 Th. kochend  
verliert bei  $+100^{\circ}$  in

ihres Gewichts. Von den übrigen Eigenschaften dieser Säure führt Robiquet nur die an, daß sie von einer höheren Temperatur und durch Kochen mit Wasser, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, zersetzt und in eine andere Säure verwandelt werde.

Robiquet hat die Mekonsäure durch Verbrennung analysirt. 100 Th. Säure verwittert, mit Verlust von 21,5 p. c. Wasser, gaben die Formel  $C^7H^7O^6$ .

	Gefunden.	Atome.	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	51,072	7	50,901
Wasserstoff . . . .	3,651	7	3,705
Sauerstoff . . . .	45,276	6	45,394

Nach einer Analyse des mekonsauren Bleioxyds ist ihre Sättigungscapacität  $\frac{1}{2}$  von ihrem Sauerstoffgehalt. Dagegen enthält die krystallisirte Säure auf 1 Atom Säure 4 Atome Wasser, wovon bei  $+100^\circ$  3 At. weggehen, das vierte aber zurückbleibt und nur vermittelt einer Basis von der Säure abscheidbar ist. Dieses Verhältniß ist ungewöhnlich. Der Sauerstoff des Wassers in den Krystallen verhielte sich also zu dem der Säure  $= 4:6$ . Dies verdient um so mehr eine neue Untersuchung, da Robiquet selbst bemerkt, daß sich bei dem angegebenen Verlust von 21,5 p. c. Kohlensäuregas bilde und zugleich mit dem Wasser weggehe, ohne daß man sieht, daß er ausgemittelt habe, wieviel vom Verlust Kohlensäure gewesen ist. Robiquet führt ferner an, daß die Analyse mit wasserfreier Mekonsäure angestellt sei, ohne mit einem Worte zu erwähnen, ob dies in Gestalt eines Salzes, und wenn ja, mit welcher Basis dies gewesen sei.

Wird eine Auflösung von Mekonsäure in Wasser lange gekocht, so entweicht Kohlensäuregas, die Flüssigkeit färbt sich, und beim Erkalten krystalli-

sirt zuletzt eine Säure in rothen, körnigen Krystallen. Die Farbe ist nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer gleichzeitig gebildeten Materie. Kocht man dagegen eine Lösung von einem mekonsauren Salz, indem man während des Kochens Salzsäure zumischt, so entwickelt sich augenblicklich unter Aufbrausen Kohlensäuregas, und nachdem dies aufgehört hat und die Flüssigkeit erkaltet ist, krystallisirt die zuletzt erwähnte Säure, die jetzt nur gelb gefärbt ist. Durch Wiederauflösen in kochendem Wasser und Filtriren durch thierische Kohle erhält man sie farblos. Sie bildet fast steinharte, krystallinische Körner, die 16 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedürfen. Wie die vorhergehende Säure, woraus sie gebildet ist, gibt sie mit Eisenoxyd ein rothes Salz. Bei der Analyse dieser Säure ergab sich das fast an ein Wunder gränzende Resultat, daß, obgleich sich die neue Säure aus Mekonsäure unter Entwicklung von sichtbar weggehendem Kohlensäuregas gebildet hat, sie doch absolut dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die Mekonsäure, nämlich  $C^7H^7O^6$ , jedoch in der Art, daß die körnigen Krystalle ein Atom Wasser enthalten, welches durch eine andere Basis abgeschieden werden kann, die dann mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt. Eine mit den Bleioxydsalzen dieser Säuren angestellte vergleichende Analyse gab von beiden dieselbe Menge Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. — Zufolge dieser Thatsache nennt Robiquet die erste Säure Mekonsäure, und die zweite Paramekonsäure.

Derselbe fand ferner, daß die durch Sublimation erhaltene Mekonsäure eine andere Säure ist; hierbei ist jedoch gerechterweise zu erinnern, daß diese Beobachtung Pelletier eigenthümlich ist, der sie

schon 6 Monate vor dem Erscheinen von Robiquet's Arbeit im Druck bekannt machte \*). Nach Robiquet wird von beiden Mekonsäuren dieselbe sublimirte Säure erhalten, und zwar ungefähr  $\frac{1}{5}$  vom Gewicht der Mekonsäure; gewöhnlich bildet sich zugleich ein wenig Wasser und Essigsäure, von denen sie durch Pressen zwischen Papier zu befreien ist. Robiquet nennt sie Pyromekonsäure. Zu Ende der Operation bei ihrer Bereitung kommt zuerst etwas Brandöl, und dann sublimirt sich in dem Halse und dem Gewölbe der Retorte eine Säure in langen, federartigen Krystallen von matter, weißer Farbe. Diese Säure ist nicht dieselbe, wie die erste, sie ist weniger leicht schmelzbar, in Wasser wenig löslich, hat aber, gleich den anderen 3 Säuren, die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze roth zu färben. Robiquet erhielt sie nicht in hinreichender Menge, um darüber weitere Versuche anstellen zu können.

Die Pyromekonsäure, oder die zuerst sublimirte Säure, hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, kann ohne Rückstand umsublimirt werden, schmilzt bei  $+120^{\circ}$  bis  $125^{\circ}$  und fließt wie ein Oel. Löslich in Alkohol und Wasser, mehr aber in ersterem. Krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Auflösung. Wird ihre Auflösung mit Alkali gesättigt, so daß sie alkalisch zu reagiren anfängt, so zeigt sich der seltsame Umstand, daß aus dieser Auflösung die Säure fast rein anschiefst, weil, wie Robiquet glaubt, diese beiden Körper in flüssigem Zustand sich nicht bei gewöhnlichen Temperaturen durch bloße Berührung verbinden können. Robiquet hat sich vorgenommen, dies näher zu studiren. Es sei mir erlaubt zu bemerken, daß er bes-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 215.



ser gethan hätte; dies zu thun, ehe er das Factum angab. — Nach der Analyse des Bleioxydsalzes besteht die Pyromekonsäure aus 59,261 Kohlenstoff, 0,816 Wasserstoff und 37,903 Sauerstoff  $\equiv \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^5$ . Die sublimirte Säure enthält 1 Atom Wasser  $\equiv \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^6 + \text{H}$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  von ihrem Sauerstoffgehalt, und ihr Atomgewicht 1301,814.

Nach dieser Darlegung der Resultate von Robiquet's Versuchen habe ich jedoch noch hinzuzufügen, daß man sich auf diese analytischen Angaben nicht verlassen kann. Liebig hat mir mitgetheilt, daß er Robiquet's Mekonsäure analysirt, und daß dieser darin 8 Atome Wasserstoff mehr gefunden habe, als sie wirklich enthält. Liebig's Analyse gab  $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^7$ . Die durch Kochen der Mekonsäure gebildete Säure fand er aus  $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8$  zusammengesetzt, oder genau so, daß sie aus der Mekonsäure gebildet wird, wenn von 1 Atom dieser Säure 1 Atom Kohlensäure weggenommen wird. Die wunderbare Isomerie geht dadurch verloren und die Säure kann nicht mehr Paramekonsäure genannt werden. Vielleicht habe ich ein anderes Mal Gelegenheit, von Liebig's Versuchen weitere Rechenschaft abzulegen.

Gallussäure,  
Reactionen.

Kestler \*) hat Versuche gemacht über die Verschiedenheiten in der Reaction zwischen reiner Gallussäure und reinem Eichengerbstoff. Es zeigte sich dabei, daß der Gerbstoff die mit Salpetersäure und Salzsäure gebildeten Erdsalze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia fällte; Gallussäure dagegen keinen Niederschlag darin hervorbrachte, ausgenommen in salpetersaurer Talkerde, wo jedoch der Nieder-

\*) Buchner's Report. XLII. 361.

schlag erst beim Uebergang der Säure in Grün entsteht. Zinnsalze werden von Gallussäure nicht gefällt, stark aber von Gerbstoff.

Trommsdorff \*) hat einige Untersuchungen über die Baldriansäure angestellt, welche die von Grote hierüber angegebenen Verhältnisse bestätigen (vergl. Jahresb. 1832, p. 225.). Er versuchte dabei, ob das flüchtige Oel der Valeriana ebenfalls eine wirkliche Säure sei, indem es durch Schütteln mit Wasser seine lackmusröthende Eigenschaft nicht verliert. In dieser Absicht destillirte er das Oel mit Wasser über Magnesia alba, und erhielt ein farbloses, nicht im Geringsten saures Oel, während in der Retorte eine Auflösung von baldriansaurer Talkerde blieb. Von diesem Salz bemerkt er, dafs es beim freiwilligen Verdunsten in regelmässigen, durchsichtigen, in warmer Luft verwitternden Prismen krystallisirt; es hat einen ganz süssen Geschmack.

Baldrian-  
säure.

Baldriansaure  
Talkerde.

Die im vorigen Jahresbericht, p. 210., erwähnte neue Säure aus Fumaria officinalis ist von ihrem Entdecker Winkler einer neuen Untersuchung unterworfen worden \*\*), aus der hervorgeht, dafs sie schon in der frischen Pflanze fertig gebildet enthalten ist. Seine Bereitungsmethode derselben ist folgende: Der ausgepresste Saft wird zur Gerinnung des Pflanzeneiweisses erhitzt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali alle Kalkerde niedergeschlagen, wieder filtrirt, und das fumarsaure Kali alsdann mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Man erhält einen schön citronengelben Niederschlag, den man mit vielem Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach der Zer-

Fumaria-  
säure.

\*) Dessen Journal, XXIV. 1. 137.

\*\*) Buchner's Repert. XXXIV. 368.

setzung wird die Flüssigkeit bis fast zum Kochen erhitzt und noch heiß filtrirt, weil sonst viel Säure bei dem Schwefelblei zurückbleiben würde. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil der Säure, und beim Verdunsten der Flüssigkeit wird noch mehr erhalten. Die Säure ist gefärbt, kann aber durch Behandeln ihrer Auflösung mit thierischer Kohle farblos erhalten werden. Beim langsamen Erkalten bildet sie eine baumförmige Krystallisation, beim rascheren warzenförmig verwachsene Krystalle. Bei  $+10^{\circ}$  braucht sie ungefähr 390 Th. Wasser zur Auflösung; sie hat große Neigung saure Salze zu bilden. Formarsaures Bleioxyd gab beim Verbrennen 74,8 p. c. Bleioxyd. Diese Angaben sind von Trommsdorff geprüft und bestätigt worden \*).

Anchusa-  
säure.

Pelletier \*\*) hat dem Farbestoff in *Anchusa tinctoria*, den er bereits vor vielen Jahren in vollkommener Reinheit darzustellen lehrte, den Namen Anchusasäure beigelegt, aus dem Grunde, weil er in hohem Grade electronegative Eigenschaften habe. Nach Pelletier hat er in seinem Verhalten zu Wasser, Alkohol und Aether mit einer fetten Säure, oder wohl richtiger mit einem electronegativen Harz Aehnlichkeit. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt er sich in Gestalt eines rothen, in's Violette ziehenden Rauchs, der sich in Flocken condensirt; aber die Temperatur, wobei er zersetzt zu werden anfängt, liegt so nahe an seinem Sublimationspunkt, daß sich nur ein kleiner Theil ohne Zersetzung verflüchtigen läßt. Diese harzartige Säure ist roth, und ihre neutralen Verbindungen sind blau. Ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden sind in Aether und Alko-

\*) Dessen Journal, XXV. 2. 152.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 191.

hol löslich. Pelletier sagt mit Unrecht, daß anchusasaure Talkerde das einzige in Aether lösliche Talkerdesalz sei. Dieselbe Eigenschaft haben sehr viele Talkerde-Resinate. Ich habe die Anchusasäure hier unter den Säuren angeführt, wegen des Namens, womit Pelletier die chemische Dignität dieses Körpers zu erhöhen suchte; ich sehe aber keinen Grund ein, warum man sie aus der Klasse der electronegativen Harze wegnehmen sollte. Nach Pelletier's Analyse hat sie folgende Zusammensetzung:  $C^{17}H^{20}O^4$ .

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	71,178	17	71,23
Wasserstoff . . . .	6,826	20	6,84
Sauerstoff . . . .	21,996	4	21,91.

Details vom Versuch sind nicht angegeben, und das Atomgewicht nicht untersucht durch Bestimmung der Sättigungscapacität.

Als beste Scheidungs - Methode von Morphin und Narkotin gibt Pelletier \*) an, daß man sie in verdünnter Schwefelsäure auflösen und die Lösung bis zur Krystallisation des Morphinsalzes abdampfen soll; dieses krystallisirt leicht, während dagegen das Narkotin eine nicht krystallisirende Mutterlauge bildet. Er empfiehlt die Talkerde als bestes Mittel, um das Morphin aus dem schwefelsauren Salz zu fällen.

*Vegetabilische Salzbasen.*  
Morphin, dessen Reinigung.

Ferner suchte er auszumitteln \*\*), worin eigentlich die blaue Färbung des Morphins durch Eisenchlorid ihren Grund hat. Er fand, daß sich das Morphin, ohne Fällung von Eisenoxyd, im Eisenchlorid auflöst, daß dieses blau wird, daß sich aber die

Blaue Farbe des Morphins mit Eisenoxydsalzen.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 249.

\*\*) A. a. O. pag. 271.

Farbe durch den Einfluss der Luft vermindert und sich zuletzt Eisenoxyd niederschlägt. Den Vorgang hierbei erklärt er so, dass sich Morphin auf Kosten des Eisenoxyds zu einem sauren Körper oxydire, und dass sich in der Flüssigkeit ein blaues Eisenoxydsalz bilde, welches er *morphite de fer* nennt. Wird die blaue Lösung, so lange sie salzsaures Morphin gibt, abgedampft, und die Mutterlauge eingetrocknet, so erhält man eine braune zerfließliche Masse. Alkohol zieht einen Theil daraus aus. Von dem darin Unlöslichen wird nur angeführt, dass die wässrige Auflösung davon violett ist. Aus dem Rückstand, der nach Abdampfung der Alkohollösung bleibt, zieht Aether einen Theil aus und färbt sich damit grün. Nach dem Verdunsten bleiben kleine grüne, durchsichtige Krystalle. Diese sind die eigentliche blaufärbende Verbindung, von der eine ganz geringe Menge eine große Quantität Wassers blau färbt. Dieses Resultat ist interessant, wiewohl die Untersuchung bei weitem nicht gehörig vollendet ist.

Codein, neue  
vegetab. Salz-  
basis im  
Opium.

Robiquet \*) hat eine von ihm im Opium entdeckte, neue vegetabilische Salzbasis beschrieben, er nennt sie Codein, von  $\chi\omega\delta\eta$  Mohnsaamenfrucht. Die Veranlassung zu dieser interessanten Entdeckung ist folgende: W. Gregory in Edinburg. hatte eine Methode vorgeschlagen, um direct aus dem Opium salzsaures Morphin zu bereiten, darin bestehend, dass man, wie ich schon bei der Bereitung der Mekonsäure anführte, die concentrirte syrupdicke Lösung von Opium mit Chlorcalcium zersetzt, die Masse mit ein wenig kaltem Wasser vermischt, die Lösung von dem mekonsauren Kalk auspresst, diesen noch weiter mit etwas kaltem Wasser auswäscht, die Flüss-

\*) Annales de Ch. et de Ph.

sigkeit abdampft, indem man dabei kleine Stücke von Marmor hineinlegt, um die freie Säure darin zu sättigen, die Flüssigkeit von neugebildetem kohlensauren Kalk abgießt, und sie dann hinstellt, wobei durch die ganze Masse hindurch salzsaures Morphin anschießt; indem man sie nun auspresst, bleibt das Morphinsalz, noch etwas gefärbt, auf dem Sehtuch zurück. Das Ausgepresste ist eine schwarze, concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche kein Morphinsalz mehr enthält. Das Salz wird bei  $+15^{\circ}$  in Wasser aufgelöst, durch Wolle geseiht, noch mit Chlorcalcium vermischt und von Neuem durch Abdampfen so weit concentrirt, daß sie beim Erkalten gesteht, während dessen sie beständig umgerührt werden muß. Aus der Masse wird von Neuem eine Mutterlauge ausgepresst, welche fast bloß Chlorcalcium enthält; sie wird aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie von Neuem durch Auspressen von der Mutterlauge befreit wird, die diesmal wenig Chlorcalcium, dagegen aber Morphinsalz enthält, welches wieder gewonnen werden muß. Das noch bräunliche Salz wird von Neuem in kochendheißem Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit kohlensaurem Kalk gesättigt, alsdann thierische Kohle zugesetzt und so viel kochendheißes Wasser beigemischt, daß die Lösung nicht beim Erkalten krystallisiren kann. Das Gemische wird, indem man es ungefähr  $+88^{\circ}$  heiß erhält, öfters umgerührt. Nach 24 Stunden ist zwar die Lösung noch nicht farblos, wenn aber die Quantität der Kohle hinreichend war, so wird sie farblos, wenn man nach dem Filtriren ein wenig Salzsäure zusetzt. Die Gegenwart von freier Säure in der Lösung bewirkt außerdem, daß das Salz nach dem Einkochen weit

vollständiger herauskrystallisirt. Die Mutterlauge enthält noch Morphinsalz, welches wieder zu gewinnen ist \*). Das auf diese Weise erhaltene Morphinsalz enthält zwei Basen, nämlich Morphin und Codein, und beim Niederschlagen mit Ammoniak gibt es ungefähr  $\frac{1}{3}$  weniger Morphin, als das Salz, welches durch Vereinigung von gewöhnlichem Morphin mit Salzsäure erhalten wird. Das fehlende  $\frac{1}{3}$  ist Codein und bleibt in Gestalt eines Doppelsalzes mit Ammoniak, welches von diesem Alkali nicht zersetzt werden kann, in der Flüssigkeit zurück. Diese Umstände wurden von Robiquet entdeckt, als er die Ursache aufzufinden suchte, warum Gregory's Methode mehr salzsaures Salz gibt, als erhalten wird, wenn auf die gewöhnliche Art das Morphin aus der Opiumauflösung zuerst mit Ammoniak gefällt wird. Robiquet's Versuche geschahen nichts weniger als im Kleinen, sondern mit einer Masse von 100 Pfund Opium.

Das Codein wird auf folgende Art bereitet: Das nach der oben angegebenen Methode erhaltene salzsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Morphin abgeseiht, die Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, bis das überschüssige Ammoniak verschwunden ist, wobei sich noch etwas Morphin abscheidet. Von diesem wird die zurückbleibende Flüssigkeit abfiltrirt und zum Krystallisiren des Salzes abgedampft; alsdann wird sie mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt, welches, unter Entwicklung von Ammoniak, eine zähe, durchsichtige, fast wie Fett aussehende Masse

---

\*) Diese Beschreibung von Gregory's Verfahren findet sich nicht in Robiquet's Abhandlung über das Codein, sondern ist aus einer anderen Abhandlung von demselben im Journ. de Pharm. XIX. 158. genommen.

abscheidet. Diese ist Codein, welches sich allmählig mit Wasser verbindet, aufquillt, erstarrt und zuletzt, nach einigem wenigen Auswaschen mit Wasser, zu Pulver gerieben werden kann. Es wird getrocknet und mit Aether behandelt, welcher einen Theil auflöst, mit Zurücklassung eines anderen, über dessen Natur uns Robiquet in Ungewissheit läßt. Die Aether-Lösung enthält das Codein. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt es in Gestalt einer dicken, zähen Masse zurück, die, wenn etwas Wasser zur Aether-Lösung gesetzt wird, bald farblose, nadel-förmige Krystalle bildet, in die sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Sie sind das Hydrat vom Codein. Es hat folgende Eigenschaften: (Der Geschmack ist nicht angegeben), es schmilzt bei  $+150^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es ist nicht flüchtig, wird aber durch die Hitze in öligen Streifen auf den kälteren Theil des Apparats getrieben. Auf einem Platinblech kann es entzündet werden und verbrennt mit Flamme, ohne Zurücklassung von Asche. Auf geröthetes Lackmuspapier reagirt es stark alkalisch. 100 Th. Wasser lösen 12,6 Th. bei  $+15^{\circ}$ , 37 Th. bei  $+43^{\circ}$ , und 58,8 Th. bei  $+100^{\circ}$  auf. Diese Auflösung gibt beim langsamen Erkalten durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Form noch nicht bestimmt ist. Kocht man Wasser mit mehr Codein, als es auflösen kann, so schmilzt der Ueberschuß zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit. — Mit den Säuren gibt das Codein neutrale Salze; unter allen krystallisirt das salpetersaure Salz am leichtesten. Von Salpetersäure wird das Codein nicht geröthet und von Eisenoxydsalzen nicht gebläut, wie es mit Morphin der Fall ist; dagegen wird es von Galläpfeltinktur gefällt, was mit Morphin nicht ge-



schieht. Beide haben ziemlich gleiche Sättigungscapazität. 100 Th. Chlorwasserstoffsäure sättigen 783,7 Codein und 788 Th. Morphin. Hiernach ist das Atomgewicht des Codeins 3566,88 (Robiquet berechnet es unrichtig zu 3250,93). Er hat auch eine Analyse des wasserfreien Codeins mitgetheilt, aber ohne anzugeben, wie er es wasserfrei erhalten, und in welchem Zustand er es zum Verbrennungsversuch angewendet hat. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	71,339	31	71,888
Stickstoff . . . .	5,353	2	5,371
Wasserstoff . . . .	7,585	40	7,572
Sauerstoff . . . .	15,723	5	15,169

Nicht ohne Verwunderung bemerkt man diese vortreffliche Uebereinstimmung zwischen dem Versuch und der Formel  $C^{31}H^{40}N^2O^5$ ; dann aber wird das Atomgewicht 3296,206, was allzusehr von dem aus der Verbindung mit Salzsäuregas abgeleiteten abweicht, welches wenigstens eben so leicht genau zu erhalten sein muß, als die Analyse durch Verbrennung. 100 Th. krystallisirtes Codein enthalten 6,5 p. c. Wasser, entsprechend 2 Atomen. Wie dies bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Das Codein soll narcotische Eigenschaften haben, jedoch nicht ganz gleich denen des Morphins.

Wenn man analytische Arbeiten der Art antrifft, so fühlt man noch lebhafter den Werth von solchen Männern, die, wie Liebig, stets nach Vervollkommnung der organischen Analyse streben und mit Kritik die übereilten Arbeiten unreifer Analytiker wiederholen und berichtigen.

Narcotin.

Robiquet \*) hat ferner verschiedene Unter-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph.

suchungen über das Narcotin angestellt. Er scheint es sich dabei zum Verdienst zu machen, 2 Monate vor dem Erscheinen des 5ten Theils der französischen Uebersetzung meines Lehrbuchs, den Satz ausgesprochen zu haben, daß das Narcotin zu den vegetabilischen Salzbasen gerechnet werden müsse, ohne aber dabei zu berühren, vor wie vielen Jahren schon andere Schriftsteller dasselbe behauptet haben. Er führt dann als weniger richtig, oder als solche, die mit seiner Erfahrung nicht übereinstimmen, drei Angaben über das Narcotin in meinem Lehrbuche an; 1) daß das Narcotin mit Chlorwasserstoffsäure eine nicht krystallisirbare Verbindung gebe. So war bisher die allgemeine Angabe; allein Robiquet hat gezeigt, daß in der zähen, syrupdicken Flüssigkeit, wie sie gewöhnlich erhalten wird, wenn man sie einige Zeit lang in einem Trockenschrank stehen läßt, Krystallisationscentra entstehen, die allmählig an Umfang zunehmen, so daß zuletzt die ganze Masse in ein Gewebe von Krystallnadeln verwandelt ist. Nach dem völligen Austrocknen ist die Masse hart und durchsichtig. Wird sie bis zur völligen Sättigung in kochendem Alkohol (von ? spec. Gewicht) aufgelöst, so krystallisirt das Narcotinsalz weit regelmäßiger, aber die Farbe der Krystalle sticht in's Grüne. 2) Als einen Beweis für die basische Eigenschaft des Narcotins habe ich angeführt, daß es flüchtige Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure, bindet (vergl. Th. V. p. 137.). Das letztere Beispiel betreffend, so sagt Robiquet, daß es unrichtig sei, indem man bekanntlich, nach Pelletier's Vorschlag, Narcotin und Morphin trennen könne durch Auflösung des Gemenges in Essig und Abdampfung, wobei die Essigsäure das Narcotin verlässe, und dieses sich allein absetze. Dasselbe steht

auch in meinem Lehrbuche ausdrücklich bei *Acetate narcotique*, p. 139., angeführt; allein wer weiß nicht daß z. B. Chlormagnesium, wenn man seine wässrige concentrirte Lösung kochend abdampft, zersetzt wird und Talkerde absetzt. Wenn man gerade so viel Narcotin in concentrirter Essigsäure auflöst, als die Säure zu einer klaren, schleimigen Lösung verwandeln kann, und man diese Lösung, die aus in Essigsäure aufgelöstem essigsauren Narcotin besteht, über Schwefelsäure im luftleeren Raum abdampft, so geht die überschüssige Essigsäure fort, und es bleibt essigsaures Narcotin in Gestalt eines harten, farblosen, klaren, gummiähnlichen, in Wasser wieder vollkommen löslichen Salzes zurück. — 3) Bemerkt Robiquet, hätte ich angegeben, daß Aether aus dem Opium-Extract, nebst einer anderen braunen Substanz, Narcotin in Verbindung mit einer Säure ausziehe, deren Natur man noch nicht kenne. Hiergegen äußert Robiquet: „Ich glaube versichern zu können, daß, ungeachtet die Opiumlösung freie Säure enthält, doch das Narcotin darin vollkommen frei von aller Verbindung ist.“ — Eine ähnliche Bemerkung ist früher von Pelletier gemacht worden \*), der zu zeigen suchte, daß das meiste Narcotin in freiem Zustand in der Aetherlösung enthalten, und kaum  $\frac{1}{20}$  Narcotin mit Essigsäure zu einer löslichen, durch Ammoniak fällbaren Verbindung vereinigt sei. Pelletier vermuthet, diese Essigsäure könne vom Aether herrühren. Ich gebe gern zu, daß ich, in Betreff der 2ten und 3ten Anmerkung, in meinem Lehrbuche vielleicht die Versuche hätte angeben müssen, auf die ich diese Angaben gegründet hatte; allein Erkennungsversuche können oft für das

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 269.

das eigene Urtheil genügen, ohne von der Art von Vollendung zu sein, die man mit Recht verlangt, wenn sie publicirt werden sollen. Um hier nicht den Zusammenhang von Robiquet's Arbeit zu unterbrechen, verweise ich, in Betreff der Antwort auf den 3ten Punkt, auf die über denselben Gegenstand von Brandes angestellten, weiter unten anzuführenden Versuche.

Robiquet hat ferner auch die Sättigungscapazität des Narcotins untersucht. Zuerst fand er, daß 1 Th. Chlorwasserstoffsäure von 11 Th. Narcotin gesättigt wird; nachher aber stellte er den Versuch auf eine andere Art an. 5 Grm. aus Alkohol krystallisirtes, bei  $+110^{\circ}$  getrocknetes salzsaures Narcotin wurden zuerst mit kaustischem Kali und hierauf mit Silber gefällt. Dadurch wurden 4,585 Narcotin und 1,615 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,4096 Chlorwasserstoffsäure. Nach dieser Zusammensetzung wird das Atomgewicht des Narcotins 5100,23. Der erste Versuch gibt 4006,43.

Dieselbe Untersuchung hat Liebig gemacht \*), auf die Art, daß er bei  $+100^{\circ}$  eine gewisse Gewichtsmenge Narcotin wasserfreies Salzsäuregas absorbiren ließ. Dadurch wird das Atomgewicht 4799. Bei einer Berechnung seines im Jahresb. 1832., p. 231., angeführten Verbrennungs-Versuchs, mit der Annahme, daß das Narcotin auf ein Doppelatom Chlor, welches es in der Salzsäure aufnimmt, Stickstoff zu einem Doppelatom Ammoniak enthalten müsse, fand er das Narcotin aus  $C^{40}H^{40}NO^{12}$  zusammengesetzt, oder in 100 Th. aus 65,27 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 3,78 Stickstoff, 25,63 Sauer-

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 442.

stoff, was 4684,106 Atomgewicht gibt. Pelletier\*) hat diese Analyse im Detail gemacht und 65,16 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 3,31 Stickstoff und 25,08 Sauerstoff gefunden. Diefes berechnet er zu  $C^{34}H^{34}NO^{10}$ , was aber ein noch leichteres Atomgewicht geben würde.

Brandes\*\*) hat die Beschaffenheit der Lösung untersucht, die erhalten wird, wenn man Opium mit Aether behandelt. Sie enthält hauptsächlich Narcotin und harzige Materien. Beim Verdunsten krystallisirt der grösste Theil des Narcotins heraus. Ausserdem wird ein wenig mekonsaures Morphin aus dem Opium ausgezogen, und endlich fand er, dafs das Narcotin eine Säure gebunden enthalte, die eine nähere Prüfung verdient. Er zeigt, dafs das aus der Aetherlösung krystallisirende Narcotin verschieden ist von demselben Narcotin, nachdem man es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hat, wobei die eigene Säure mit der Salzsäure mit Ammoniak verbunden bleibt. Als er 15 Gr. aus der Aetherlösung krystallisirtes Narcotin mit 50 Gr. liquider Phosphorsäure und 1 Unze destillirte, bis  $\frac{1}{2}$  Unze übergegangen war, erhielt er ein auf Lackmuspapier sauer reagirendes Destillat. Salpetersaures Silber wurde davon schwach und mit weifser Farbe, salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsäures Bleioxyd stark gefällt. Von Eisenchlorid wurde es nicht gefärbt oder gefällt. Mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, blieb ein Salz in feinen Prismen zurück. Auch mit Baryt gab es ein lösliches, krystallisirendes Salz. — Das Folgende ist eine Vergleichung zwischen Narcotin, welches von dieser Säure befreit ist, und solchem, welches dieselbe enthält.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 271.

\*\*) Annalen der Pharmacie, II. 274.

	Reines Narcotin.	Sturehaltiges Narcotin.
Braucht Wasser von $+19^{\circ}$ . . . .	1500 Th.	25000 Th.
kochendes . . . .	600	7000
Alkohol, 77procentig, $+20^{\circ}$ . . . .	19,3	300
Desgl. kochendheifs . . . . .	5	128
Wasserfreier Alkohol $+20$ . . . .	11,9	60
Desgl. kochendheifs . . . . .	2,0	12
Aether, spec. Gew. 0,73, $+19$ . . .	20,0	50
Desgl. kochendheifs . . . . .	12,0	29

Schwefelsäure verbindet sich leicht mit Narcotin. Wird die Säure damit gesättigt, so erhält man nach dem Verdunsten eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die langsam eintrocknet und hart wird. Dieses Salz wurde bei  $+100^{\circ}$  getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und mit Chlorbarium zersetzt. In 100 Th. bestand es aus 89,5 Narcotin und 10,5 Schwefelsäure. Diefs gibt das Atomgewicht zu 1705,5, was nahe  $\frac{1}{3}$  von dem von Robiquet gefundenen ist.

Noch eine andere, wiewohl vergleichungsweise sehr schwache, Salzbasis ist von Pelletier \*) im Opium gefunden und Narcéin genannt worden. Dasselbe wird folgendermaassen gewonnen: Das in Wasser gelöste wässrige Opiumextract wird kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Ueberschufs davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden mufs, worauf man die Lösung langsam erkalten läfst; sie setzt dann Morphin mit ganz wenig Narcotin- und Mekonin-Krystallen ab. Die Lösung wird zu einem geringeren Volumen eingedampft, wobei sie noch etwas Morphin gibt. Sie enthält nun Mekonsäure, welche durch Fällung mit

Narcéin.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 248 u. 262.

Barytwasser weggeschafft wird; man filtrirt, fällt die Baryterde mit etwas kohlensaurem Ammoniak, und verdampft die klare Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Indem man sie nun einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen läßt, schießt das Narcéin an, und die extractartige Masse bekommt ein mufsartiges Ansehen. Durch Auspressen wird das Extract abgeschieden, und die unreinen Krystalle in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, wobei eine schwarze, klebrige Masse ungelöst bleibt. Der größte Theil des Alkohols wird durch Destillation abgeschieden; aus der übrig bleibenden Lösung krystallisirt dann das Narcéin. Es ist gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz schneeweiss erhalten werden. Es hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in haarfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Microscop als platte 4seitige Prismen erscheinen. Es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwischen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält und beide vor der Zungenspitze berührt. Bei  $+14^{\circ}$  braucht es 375 Th. Wassers zur Auflösung, von kochendem 275 Th. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in alkoholfreiem Aether, wodurch es leicht von dem in Aether löslichen Mekonin zu reinigen ist. Es schmilzt bei  $+92^{\circ}$ . Beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen, durchscheinenden Masse, die auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigt. Bei  $+110^{\circ}$  wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Man erhält ein saures Liquidum, ein braunes, balsamisch riechendes Brandharz, und zuletzt ein krystallisirtes saures Sublimat, welches mit Eisenoxydsalzen Blau gibt. Pel-

Pelletier hält es für nicht unwahrscheinlich, daß es Gallussäure sei. Die basischen Eigenschaften des Narcéins sind zu schwach, als daß es auf Pflanzenfarben reagiren könnte. Von concentrirten Mineralsäuren wird es leicht und schnell zerstört; Salpetersäure färbt dasselbe gelb und bildet zuletzt Oxalsäure in einer bitteren Mutterlauge; sind sie aber mit einer gewissen Menge Wassers verdünnt, so wird das Narcéin hochblau; wird Wasser zugesetzt, so löst es sich ohne Farbe auf. Diese Färbung rührt davon her, daß das wasserfreie Salz blau ist, was daraus hervorgeht, daß eine concentrirte farblose Lösung, in die man Chlorcalcium legt, allmählig die Oberfläche des letzteren blau färbt, in dem Grade, als dieses Salz das Narcéinsalz verdrängt. Auch erhält man das Salz blau, wenn die Säure mit Narcéin gesättigt und abgedampft wird; was sich absetzt, ist zuerst röthlich-violett und wird nachher blau. Aus diesen blauen Verbindungen, die farblose Auflösungen geben, wird das Narcéin von Alkali unverändert gefällt. Pelletier erhielt mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure blaue Verbindungen. Mit Pflanzensäuren entsteht kein Blau; aber salzsaures Narcéin wird blau, wenn Krystalle von Oxalsäure, Citronensäure oder Weipsäure hinzugesetzt werden, und die Salze dieser Säuren werden von Chlorcalcium gebläut. Pelletier fand das Narcéin zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	54,73	32	54,08
Wasserstoff . . . .	6,52	48	6,62
Stickstoff . . . .	4,33	2	3,92
Sauerstoff . . . .	34,42	16	35,37.

Von keinem Narcéinsalz ist die Zusammensetzung untersucht, um das Atomgewicht zu contro-



Chinin und  
Cinchonin.

liren, und kein Versuch angestellt zur Bestimmung des Wassergehalts im krystallisirten Narcéin.

Zur Prüfung der Chinarinde auf ihren Salzsauren-Gehalt sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden \*), von denen ich hier zwei, als den Anschein nach die besten, anführen will: 1) Die von Veltman, besteht in Folgendem: 50 Gran fein gepulverte Chinarinde werden mit eben so viel reinem Quarzsand vermischt und alsdann mit 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 sp. G. und 20 Tropfen Alkohol befeuchtet; dieses Gemenge wird in eine lange Glasröhre gefüllt, die am einen Ende mit Muschel mit Leinenfasern bedeckt, zugebunden ist; auf dieses wird die durchfeuchtete Masse eingepackt und darüber ein Gemische von  $1\frac{1}{2}$  Unzen Alkohol (dessen Stärke nicht angegeben ist) mit 20 Tropfen Salzsäure gegossen, mit der Vorsicht, daß dadurch nicht die Masse aufgeführt wird. Den von Veltman beschriebenen Apparat, um vermittelst eines höheren Drucks den Alkohol hindurch zu treiben, übergehe ich, da ich ihn für überflüssig halte. Nachdem alle Flüssigkeit durchgelaufen ist, kann das im Chinapulver Zurückbleibende ausgepresst werden, wiewohl es nun ausgewaschen ist. Was nun in der sauren Flüssigkeit aufgelöst ist, wird mit Kalkhydrat ausgefällt; nach 12 Stunden hat die Flüssigkeit ihre braune Farbe verloren, sie wird filtrirt, der Niederschlag mit ein wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und zur Alkohol-Lösung gegossen. Diese, die nun schwach alkalisch ist, wird genau mit Salzsäure neutralisirt, darauf mit Wasser vermischt und der Alkohol abgedunstet, so daß sich das weiche Harz völlig absondert, welches man abscheidet und an-

\*) Annalen der Pharmacie, III. 12.

wäscht. Die Flüssigkeit wird bis zu 2 Drachmen eingedampft, worauf sie alsdann mit einigen Tropfen kaut. Ammoniaks gefällt wird; der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gewaschen, bei  $+100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Diese Methode wird für diejenige gehalten, die das höchste Resultat gibt. Sie hat aber einen wesentlichen Fehler darin, daß sie die Salzbasen so leicht mit kohlensaurem Kalk verunreinigt gibt. —

2) Scharlau's Methode, die in Folgendem besteht: 120 Gran grobes Chinapulver werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und so viel Wasser, als zur Bildung eines dicken Breies erforderlich ist, übergossen, dann 12 Stunden lang stehen gelassen und in der Luftcompressionspresse mit  $1\frac{1}{2}$  Unzen Wasser ausgezogen. Was durchgeht enthält Gerbstoff und dessen Absatz, Fett, Harz und Chinasäure, verbunden mit Alkali, aber keine der Chinabasen. Der Rückstand wird in derselben Presse mit 4 Unzen  $+95^{\circ}$  heißen Wassers, welches mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, ausgeläugt, nachdem man diese Flüssigkeit  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit dem Chinapulver in Berührung gelassen hat. Das Durchgehende, was fast farblos ist, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dann 12 Stunden lang stehen gelassen. Es ist nun klar und farblos, und wird vom Gyps abfiltrirt, der ausgewaschen wird; die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösung mit etwas kohlensäurefreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum genommen und getrocknet. Durch Aether werden die beiden Basen getrennt. Mit Recht dürfte zu bemerken sein, daß bei dieser Operation die Anwendung der Luftcompressionspresse gewiß nicht zur Erreichung einer

grossen Genauigkeit beiträgt. Auf diese Weise wurde in grauer Chinarinde 2,92 Procent Cinchonin und 0,2 p. c. Chinin, in Königsrinde 3,32 p. c. Chinin und 0,28 p. c. Cinchonin, in rother Chinarinde 2,17 p. c. Chinin und 1,08 p. c. Cinchonin gefunden.

Cyaneisen-  
chinin.

Der in Italien gemachte Versuch, cyanwasserstoffsäures Chinin als Arzneimittel anzuwenden, gab Veranlassung, in dieser Hinsicht auch das eisenhaltige cyanwasserstoffsäure Chinin zu versuchen. Ueber seine Bereitung und Eigenschaften sind von Bertazzi \*) Versuche angestellt worden. Man vermischt in Pulverform innig 1 Th. schwefelsäures Chinin mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Cyaneisenkalium, übergiesst das Gemenge mit 6 bis 7 Th. Wasser und erhitzt unter Umrühren bis zum Kochen. Dabei setzt sich das neugebildete Salz auf den Boden und an den Seiten des Gefässes in Gestalt eines grüngelben, öartigen Körpers ab. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit davon abgossen ist, wird es mit etwas kaltem Wasser gewaschen; wenn man es in warmem concentrirten Alkohol auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, so erhält man es in grüngelben Nadeln krystallisirt. Auf diese Weise erhält man  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht des schwefelsauren Salzes an Cyanverbindung. Es schmeckt anfänglich nach China und hintennach nach Blausäure. Von warmem Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines unlöslichen und eines löslichen Salzes. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch in der Alkohollösung scheint es sich im Kochen zu zersetzen, indem es theils ein leichtlösliches, weisses, bitteres Salz, welches blausaures Chinin zu sein scheint, und ein grünes schwerlösliches Salz hinter-

\*) Pharm. Centralblatt, Hl. 918.

läßt, welches das Cyaneisen mit weit weniger Chininsalz enthält.

Ueber chinasaures Chinin und Cinchonin hat Baup einige Angaben mitgetheilt \*). Das *Chininsalz* braucht bei  $+11^{\circ}$  zu seiner Auflösung  $3\frac{1}{2}$  Th. Wasser und 8 Th. 88 procent. Alkohol. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Cinchoninsalz* braucht bei  $+15^{\circ}$  sein halbes Gewicht Wasser. Auch dieses enthält 4 At. Wasser. Aus seiner gesättigten Auflösung in Alkohol krystallisirt beim Erkalten ein glänzendes Salz in kurzen, platten, 4- oder 6seitigen, schief abgestumpften Prismen. Dieses Salz enthält einen Ueberschuß an Basis, reagirt alkalisch, und die Lösung, woraus es krystallisirt ist, enthält freie Säure. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, setzt aber bald etwas Cinchonin ab. Wiewohl sich die Krystalle dieses Salzes nicht sogleich an der Luft, auch nicht in der Wärme verändern, so werden sie doch mit der Zeit vollkommen undurchsichtig. Die Ursache hiervon ist nicht untersucht.

Chinasaures  
Chinin und  
Cinchonin.

Im Jahresbericht 1830, p. 222., erwähnte ich, daß Pelletier und Corriol in einer Sorte Chinarinde, der sogenannten China de Callisaya, eine krystallisirbare Salzbasis entdeckt haben, die mit Schwefelsäure ein neutrales Salz gibt, dessen in der Wärme gesättigte Lösung beim Erkalten gelatinirt. Pelletier \*\*) fügt hinzu, daß dieses Salz, wenn es überschüssige Säure enthalte, in platten Nadeln krystallisire, und gibt der neuen Salzbase den Namen Aricin. Die Analyse durch Verbrennung gab ihm folgende Zusammensetzung dafür:

Aricin, neue  
Salzbasis in  
einer China-  
art.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 70.

\*\*) A. a. O. pag. 185.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	71,0	20	70,93
Wasserstoff . . . . .	7,0	24	6,95
Stickstoff . . . . .	8,0	2	8,21
Sauerstoff . . . . .	14,0	3	13,96.

Gewiss dringt sich Jedem die Bemerkung auf, dass dies ein ungewöhnliches Resultat sei, bei welchem sich alle Zahlen mit geraden, ganzen Procenten endigen; auch hat man keine Contrôle für die Richtigkeit der Analyse durch Vergleichung mit dem Sättigungsvermögen der Base, ohne die kein analytisches Resultat für ganz zuverlässig angenommen werden kann. — Unter Annahme dessen, was ich im Jahresbericht 1832, p. 232., in Beziehung auf Liebig's Analysen vom Chinin und Cinchonin anführte, dass beide dasselbe Radical  $C^{20}H^{24}N$  haben könnten, im Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, findet Pelletier nun im Aricin die darauf folgende Oxydationsstufe, nämlich  $(C^{20}H^{24}N) + 3O$ , was vollkommen mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt. Er fügt hinzu, dass dieses Verhältniss von verschiedenen Oxydationsstufen desselben Radicals erkläre, wie diese Basen zusammen in derselben Pflanze enthalten sein können. Dass hier jedoch kein Zusammenhang der Art obwalte, sehen wir bei den im Opium enthaltenen 4 Basen, wo die Analyse keinen Grund zu einer solchen Vermuthung gibt.

Delphinin u.  
Solanin.

O. Henry hat das Delphinin und das Solanin analysirt. Folgendes sind seine Resultate:

Delphinin  $= C^{52}H^{76}NO^7$ , Atomgewicht 5334,956.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	74,24	52	74,62
Wasserstoff . . . . .	8,87	76	8,90
Stickstoff . . . . .	3,33	2	3,34
Sauerstoff . . . . .	13,56	7	13,14.

**Solanin** =  $C^{56}H^{84}NO^7$ , Atomgewicht 5681,716.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	75,000	56	75,33
Wasserstoff . . . .	9,142	42	9,22
Stickstoff . . . . .	3,080	2	3,13
Sauerstoff . . . . .	12,778	7	12,32

Da das Atomgewicht durch keine Analyse eines Salzes controlirt ist, so ist nicht zu bestimmen, welchen Grad von Zutrauen diese Analysen verdienen.

Winckler \*) bereitet das Corydalin auf folgende Art: Die frische Wurzel von *Corydalis tuberosa* wird zu Brei gestossen und ausgepresst, der Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelsäure vom überschüssigen Bleisalz befreit, wieder filtrirt und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in 12 bis 16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle digerirt, heiß filtrirt und bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, wobei das Corydalin in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten wird. Mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers wird das Corydalin pulverförmig gefällt. Chlorwasserstoffsäures Corydalin gibt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag, der ein Doppelsalz ist. Corydalin.

Bei einer Analyse der Buchsbaumblätter hat Trommsdorff \*\*) einen Bestandtheil erhalten, der mit dem im Jahresb. 1832, p. 245., erwähnten, von Fauré entdeckten Buxin Aehnlichkeit hat, wiewohl er davon in gewissen Theilen abweicht. Dieser Be- Buxin.

\*) Pharm. Centralblatt, III. 301.

\*\*) Dessen N. Journal, XXV. 2. 66.

standtheil hat alkalische Eigenschaften und gibt mit Säuren nicht krystallisirende Verbindungen.

Durch Reimann's und Posselt's Entdeckung des Nicotins (Jahresb. 1831, p. 193.), und besonders durch Geiger's Entdeckung des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) ist eine ganz neue Klasse von vegetabilischen Salzbasen bekannt worden, die von den krystallisirenden sehr bestimmt unterschieden characterisirt zu sein scheinen und sich dadurch auszeichnen, daß sie sich unzersetzt verflüchtigen lassen, daß sie also destillirbar sind.

#### Daturia.

Eine neue Basis der Art, das Daturin, ist von Bley \*) in Datura Stramonium entdeckt worden. Es wurde erhalten, als 5 Pfund getrocknete Datura Stramonium mit 1 Pfund Kalkhydrat und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt, und das Destillat in einer Vorlage, welche 1 Unze Salzsäure enthielt, aufgefangen wurde. Das Destillat roch stark, bedurfte noch  $\frac{1}{4}$  Unze Salzsäure zur Sättigung, wurde durch Destillation bis auf 1 Pfund concentrirt, und dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei blieb eine grünliche Salzmasse zurück, die mit einem Gemische aus gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgezogen wurde. Die spirituöse Lösung wurde abdestillirt. Der Rückstand war in Wasser fast vollkommen löslich. Das trockne Salz wurde in einer Retorte mit concentrirter kaustischer Kalilauge übergossen und zur Trockne destillirt. Das Destillat war farblos, dick, zugleich durchdringend nach Stramonium und nach Ammoniak riechend. Es wurde so lange mit Aether geschüttelt, bis dieser alles Riechende aus dem Wasser aufgenommen hatte. Die Aetherlösung wurde im Wasserbade be-

---

\*) Annalen der Pharm. III. 135.

hutsam abgedampft und hinterliefs ein consistentes Liquidum von folgenden Eigenschaften: Farbe hellgelb, an der Luft dunkler werdend, starker Geruch nach Stramonium, beissender, öliger, tabackartiger Geschmack, rothes Lackmuspapier blaufärbend, auf Papier einen verschwindenden Fettfleck bildend. In gelinder Wärme ist es dünnflüssig; es ist entzündlich und verbrennt mit rufsender, leuchtender Flamme. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und flüchtigen und fetten Oelen. Mit kaustischem Ammoniak gibt es ein linimentartiges Gemische. Von rauchender Salpetersäure wird es in eine braune, weiche, harzige Masse von bitterem Geschmack verwandelt, Chlor zerstört seinen Geruch, und verwandelt es in eine weisse, fettartige Masse. Auf den lebenden Organismus wirkt es giftig. Salze sind nicht damit dargestellt worden.

Brandes \*) hat seine, im Jahresbericht 1833, p. 220., angekündigten Versuche über Atropin und Hyoscyamin ausgeführt. Er fand, dafs die trockne Pflanze bedeutend weniger gibt als die frische, und dafs, wenn aus den trocknen Pflanzentheilen diese Basen erhalten werden sollen, die Saamen am meisten geben, wie es schon Geiger beim Conium gefunden hatte. Die Darstellung ist durchaus dieselbe wie die des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) weshalb ich sie nicht hier wiederhole. In wasserfreiem Zustand ist das *Atropin* farblos, klar, ölartig, von durchdringendem, widrigem, narkotischem Geruch, und scharfem, brennendem, bitterem, tabackartigem Geschmack, der bis im Gaumen fühlbar ist; auf Papier gibt es einen Fettfleck, der bald verschwindet, aber die Stelle braun färbt. Bei einer Kälte von 10° bis

Atropin u.  
Hyoscyamin.

\*) Annalen der Pharm. I. 68, 230 u. 333.



11° wird es weder unklar, noch erstarrt es. Es hat einen ziemlich hohen Siedepunkt, höher als  $+169^{\circ}$ , so daß es in einem Bad von Chlorcalcium nicht zum Sieden gebracht werden kann, sondern äußerst langsam überdestillirt. Auf trockne Pflanzenfarben reagirt es nicht, aber wenn ein wenig Wasser hinzukommt, reagirt es stark alkalisch. Durch den Einfluß der Luft wird es allmählig zersetzt und in eine braune, harzartige Substanz verwandelt, wovon weiter unten. Aus diesem Grunde kann es nicht umdestillirt werden, ohne daß nicht jedesmal eine Portion davon, auf Kosten der im Gefäße eingeschlossenen Luft, in eine harzartige Masse verwandelt wird, und zwar unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak. Es ist daher wohl möglich, daß die Pflanzen eine weit größere Menge solcher giftigen Salzbasen enthalten, als sich durch die gegenwärtig angewandten Mittel daraus gewinnen läßt. — Es ist in Wasser löslich, läßt sich aber nicht nach allen Verhältnissen damit vermischen, sondern es scheidet sich der Ueberschuß als Oeltropfen ab, welche, wenn 1 Th. Atropin mit 3 Th. Wassers vermischt wird, zu einer linimentartigen Masse eingemischt werden können. Bei einem größeren Zusatz von Wasser wird die Auflösung alsdann klar. Ammoniak macht es leichter löslich. Das Atropin scheint, gleich dem Coniin, eine bestimmte Portion Wasser aufnehmen und sich in Hydrat verwandeln zu können, ohne seine ölarartige Beschaffenheit zu verlieren. Alkohol von 70 p. c. löst es leicht auf. Die Lösung ist im ersten Augenblick milchig, klärt sich aber sogleich. Aether löst das Atropin auf und entzieht es der Auflösung in Wasser; ist diese aber sehr concentrirt, so nimmt sie der Aether zu einem linimentartigen Gemische auf. Auch von fetten und flüchtigen Oelen

wird es aufgelöst. — Atropin, welches angefangen hat sich zu zersetzen, wird nicht mehr ganz von Wasser aufgelöst; es bleibt eine Verbindung von Atropin mit der braunen Substanz in Gestalt einer zähen Masse ungelöst, aber von Aether und Alkohol wird es aufgelöst. Das Atropin gibt mit den Säuren eigene Salze, wobei aber das sonderbare Verhalten eintritt, daß das mit Säuren gesättigte Atropin, eben so gut wie das freie, der zersetzenden Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, weshalb diese Salze beim Verdunsten in der Luft gelb oder braun werden, und nach dem Eintrocknen mit Krystallen von Salmiak gemengt sind. Das eigentliche Atropinsalz ist lange gummiartig und nimmt erst beim völligen Eintrocknen ein krystallinisch körniges Ansehen an. Wenigstens gibt es so Brandes von den Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure an. Keines von diesen Salzen wurde im luftleeren Raum verdunstet, so daß man nicht weiß, wie sie im unveränderten Zustande beschaffen sind. Sie werden von wasserfreiem und von ätherhaltigem Alkohol aufgelöst, und können dadurch von dem gebildeten Ammoniaksalz befreit werden. Aether löst sehr wenig. — Durch Vereinigung mit Jod wird das Atropin in einen braunen, öartigen Körper verwandelt, der sich nicht vollständig in Wasser löst und zersetztes Atropin zu enthalten scheint.

Betreffend die bei der Zersetzung des Atropins in der Luft entstehenden Producte, so bilden sich hierbei zwei verschiedene braune Materien. Die eine bildet sich, wenn das Destillat, welches man unmittelbar von der Behandlung der Pflanze mit kausischem Alkali oder Kalk erhält, mit Schwefelsäure gesättigt und abgedampft, der Rückstand mit äther-

haltigem Alkohol ausgezogen, und das dabei unlöslich bleibende schwefelsaure Ammoniak von Wasser aufgenommen wird. Hierbei bleibt eine braune pulverförmige Substanz zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kohlensaurem Kali wenig, etwas mehr in Ammoniak und in kaustischem Kali vollkommen löslich ist, woraus sie von Säuren gefällt wird, aber so, daß sie sich bei überschüssig zugesetzter Säure wieder mit brauner Farbe auflöst. Sie ist stickstoffhaltig und riecht im Feuer wie stickstoffhaltige Körper. Brandes hält sie für analog mit Humus; allein dieser löst sich leicht in Ammoniak und kohlensaurem Kali, und fast nicht in Salzsäure.

Die andere braune Substanz bildet sich, theils wenn Atropin für sich destillirt wird, theils beim Verdunsten seiner Salze in offener Luft; in beiden Fällen bleibt sie in Wasser unlöslich zurück. Es hat ein harzartiges Ansehen und riecht im Brennen wie verbranntes Horn, es enthält also Stickstoff; Wasser löst sie in der Kälte nicht und im Kochen nur wenig auf, wobei es sich gelb färbt und alkalisch reagirt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, allein diese Lösung reagirt nicht alkalisch. Sie verbindet sich mit Säuren zu löslichen Salzen oder Verbindungen, welche nach dem Verdunsten braune, gummiartige, glänzende Massen zurücklassen, die sowohl in Aether als Alkohol löslich sind. Dieser Körper hat also große Aehnlichkeit mit Unverdorben's Fuscine, während der zuerst beschriebene viele Eigenschaften von der pulverförmigen Substanz hat, in die das Fuscine durch Einwirkung der Luft verwandelt wird. Diese basische Eigenschaft könnte es erklärlich machen, warum das Atropin durch die Verbindung mit Säuren nicht vor dem Zersetzen-

setzenden Einfluss der Luft geschützt wird. Es fehlt überhaupt nicht an Analogie zwischen diesen vegetabilischen Basen und Unverdorben's öllartigen, animalischen Basen, und diese Analogie scheint sich auch auf ihre Zersetzungsproducte zu erstrecken.

Nach Versuchen mit lebenden Thieren ist das Atropin giftig und tödtet in geringen Gaben. Es hat aber nicht die Eigenschaft, die Pupille zu erweitern, die also einem anderen in der Belladonna enthaltenen Stoff angehören muß. Auch haben wir in mehreren vorhergehenden Jahresberichten andere Bereitungsmethoden angegeben gefunden, nach welchen dieser Körper isolirt worden sein soll.

Das Hyoscyamin wird entweder aus der frischen Hyoscyamin. Pflanze oder aus dem Samen-bereitet, und zwar auf die Art, wie im Allgemeinen diese Basen dargestellt werden. Das Hyoscyamin gleicht im Ansehen, Geschmack und Geruch dem Atropin, nur sind letztere bei ersterem weit widriger. Es schwimmt auf Wasser und reagirt alkalisch, aber erst unter Mitwirkung des Wassers. Was oben über das Verhalten des Atropins bei der Destillation, ferner zu Wasser, Alkohol, Aether und Oelen angeführt ist, gilt vollkommen für das Hyoscyamin, mit dem Unterschied, daß es in Alkohol und Aether weit weniger löslich zu sein scheint wie das Atropin. Ebenso verhält es sich zu Jod. Das Hyoscyamin wird nicht ganz so leicht von der Luft zersetzt wie das Atropin, und erhält sich noch besser in Salzform. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, und können ohne Schwierigkeit farblos und krystallisirt erhalten werden, wiewohl man sie selten frei von gebildetem Ammoniaksalz erhält. Ein Ueberschuß von concentrirten Mineralsäuren zerstört die Zusammensetzung des Hyoscyamins. Mit Schwefel-

säure und Salpetersäure erhielt Brandes körnig kry-  
stallisirte Salze, mit Chlorwasserstoffsäure, Bernstein-  
säure und Benzoësäure blättrige, und mit Essigsäure,  
Oxalsäure und Weinsäure nadelförmige. Die Berei-  
tungsmethode dieser Salze war folgende: Die Säure  
wurde mit der Base neutralisirt, im Wasserbade zur  
Trockne verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem  
Alkohol ausgezogen, und diese Auflösung dann frei-  
willig verdunsten gelassen.

Bei der freiwilligen Zersetzung des Hyoscyamins  
bilden sich, so viel sich aus der Beschreibung schlie-  
ßen läßt, zwei ganz ähnlich beschaffene braune Sub-  
stanzen, wie beim Atropin angeführt wurden.

#### **Drapacin.**

Endlich habe ich noch einer vermeintlichen ve-  
getabilischen Salzbasis zu erwähnen, die sich, mit  
einer gelben Substanz gemengt, aus altem Bitterman-  
delwasser absetzen soll. Buchner nennt sie Dru-  
pacin. Die Angaben darüber lassen viel zu wün-  
schen übrig \*).

#### **Indifferente Pflanzen- stoffe. Zucker.**

Niemann \*\*) hat eine Tabelle ausgearbeitet  
über den Zuckergehalt der Lösungen von Rohrzuk-  
ker in Wasser, von 1 bis 70 Procent vom Gewicht  
der Lösung, bei  $+18^{\circ}$ ; woraus folgende Zahlen aus-  
gezogen sind:

Zuckergehalt in Proc.	5	10	15	20	25	30
Spec. Gew.	1,0179	1,0367	1,0600	1,0830	1,1056	1,1293
Zuckergehalt in Proc.	35	40	45	50	55	60
Spec. Gew.	1,1533	1,1781	1,2043	1,2325	1,2602	1,2882
Zuckergehalt in Proc.	65	70				
Spec. Gew.	1,3166	1,3430				

Wenn man, nach Döbereiner \*\*), Rohr-  
zucker und Oxalsäure in Pulverform genau und zu

\*) Pharm. Centralblatt, III, 196, 416, 509 u. 847.

\*\*) Annalen der Pharm. II. 340.

\*\*\*) A. a. O. pag. 336.

gleichen Theilen mit einander vermenget und eine Stunde lang in Dampf von kochendem Wasser eingeschlossen hält, so wird das Gemenge bald flüssig und färbt sich zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt schwarzgrün, indem es dabei dickfließend wird. Hierbei wird der Zucker vollständig zersetzt. Wird die Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk daraus niedergeschlagen, so bleibt eine extractartige Substanz zurück, die keinen süßen, sondern einen faden, hintennach zusammenziehenden Geschmack hat. Von Alkohol (von 65 p. c.) wird sie in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden; der erstere ist braungelb, extractartig und durch Zinnchlorür nicht fällbar. Der in Alkohol unlösliche ist löslich in Wasser und scheint ein Kalksalz zu sein, enthaltend eine Verbindung von Oxalsäure mit einer organischen Substanz, analog der Acide vegetosulfurique. Mit Honig und Oxalsäure erhält man dasselbe Resultat.

Wiggers \*) hat eine eigene Zuckerart beschrieben, die im Mutterkorn (*Secale cornutum*) vorkommen soll, und die man nach einiger längerer Zeit aus dem mit Wasser behandelten, und zur Syropsconsistenz eingedampften Alkoholextract krystallisirt erhalte. Er bildet geschobene, 4seitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen, die Zuspitzungsflächen auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Er ist farblos und durchsichtig, in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether; schmilzt, verkohlt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker, gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, zersetzt aber nicht, wie der Rohrzucker, im Kochen das essigsaure Kupferoxyd. Im Ganzen hat er viel Aehnlichkeit mit dem

Eigene Zuckerart im Mutterkorn.

\*) Annalen der Pharm. I. 173.

Schwammzucker; aber des letzteren Krystallform ist ein rechtwinkliges Prisma.

Gummi.

Die im vorhergehenden Jahresbericht, p. 229, erwähnte Arbeit von Guérin über das Gummi ist nun im Einzelnen bekannt gemacht worden \*). Die Wissenschaft hat dadurch nur sehr wenig gewonnen. Als Basis seiner Aufstellung nimmt er an, daß nichts Anderes für Gummi anzunehmen sei, als was mit Salpetersäure Schleimsäure gibt. Gummiähnliche Körper, denen diese Eigenschaft mangle, seien kein Gummi. Milchzucker, der Schleimsäure gibt, sei eben so wenig Gummi, weil er krystallisirbar ist und aus dem Thierreiche her stammt. Man sieht also, daß sich das Ganze auf ein völlig künstliches Prinzip gründet. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, daß er in den 3 verschiedenen Gummata 3 ungleiche Haupt-Gummiarten gefunden habe, nämlich Arabin, die Hauptmasse im arabischen Gummi, Bassorin, die Hauptmasse im Traganth, und Cerasin, welches im Gummi vom Genus Prunus vorkommt.

Die Beschreibung des *Arabins* kommt völlig mit dem überein, was wir längst vom arabischen Gummi wissen. Guérin hat hierbei keine neue Eigenschaft entdeckt, keinen neuen Character hinzugefügt, wenn man nicht den halbausgeführten, ohne Resultat für oder wider gebliebenen Versuch, das Gummi in Zucker zu verwandeln, ausnimmt. Von 100 Th. Arabin und 400 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. erhält man 16,88 Schleimsäure und etwas Oxalsäure. Mit mehr Salpetersäure erhält man weniger Schleimsäure und mehr Oxalsäure. Da nach Guérin das arabische Gummi aus 79,4 Arabin, 3 Asche und 17,6 Wasser besteht, so kann man dieses Gummi als den

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 248.

Prototyp des Arabins betrachten. Nach seiner Analyse, deren Einzelheiten nicht angegeben sind, die nicht durch Verbindung des Gummi's mit unorganischen Basen controlirt ist, besteht das Arabin aus 43,81 Kohlenstoff, 6,20 Wasserstoff und 49,85 Sauerstoff  $= C^6 H^{10} O^5$ . Diese Zahlen weichen zwar nur sehr unbedeutend von den von mir gefundenen ab, allein diese Abweichung ist doch wesentlich; denn ich habe die Sättigungscapacität des Gummi's bestimmt, die ein wenig mehr ist als  $\frac{1}{11}$  von dem von Guérin gefundenen Sauerstoffgehalt, was aber ausweist, daß das Atom des Gummi's nicht 5 oder 10 Atome Sauerstoff enthalten kann. Guérin's Resultat ist ganz dasselbe, welches ich für den von chemisch gebundenem Wasser befreiten Rohrzucker gefunden habe. Meine Analyse vom Gummi geschah sowohl mit Gummi außer Verbindung, als auch mit dem mit Bleiessig gefällten Gummi, getrocknet im luftleeren Raum bei  $+100^\circ$ . Ich bekam 1 p. c. Sauerstoff und 1 p. c. Kohlenstoff weniger. Guérin scheint sich das Verdienst zuzuschreiben, das Gummi besser getrocknet zu haben als Andere. Er gibt den Wassergehalt des Gummi zu 17,6; ich fand ihn 17, folglich kann zwischen uns kein wesentlicher Unterschied durch besseres Trocknen von seiner Seite entstanden sein. Vom Arabin gibt er drei Species an, Gummi arabicum, Gummi Senegal, welches letztere eben so rein ist und dieselben Bestandtheile hat, und Leinsaamenschleim. Die Behandlung dieses letzteren zeigt, mit welchen Ansichten diese Arbeit ausgeführt ist. Der Rückstand nach der Extraction des Leinsaamens mit Wasser wurde im Wasserbade eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, und das Resultat wird mitgetheilt, ungeachtet es sich ergab, daß beim Wiederauflösen



30 p. c. einer im Wasser unlöslichen stickstoffhaltigen Materie zurückbleibt. Die Auflösung wurde wieder eingetrocknet und durch Verbrennung analysirt. Die Substanz bestand aus  $C^6 H^9 O^6$ , enthielt außerdem 1 p. c. Stickstoff, und gab nach dem Verbrennen  $18\frac{1}{2}$  p. c. Asche, die abgerechnet ist, die aber der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk bestand, ohne daß es Guérin eingefallen zu sein scheint, daß die Kohlensäure in diesen Salzen, nicht im Gummi enthalten gewesen ist, und daß die Base entweder mit Gummi oder mit Pflanzensäure verbunden gewesen war. Guérin's Versuch ist also ohne allen Werth. Uebrigens gab das letztere im Wasser lösliche Gummi  $14\frac{1}{4}$  p. c. Schleimsäure.

Das Bassorin hat seinen Prototyp im Bassoragummi, aus welchem man es erhält, wenn dasselbe so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man es abtropfen und im Wasserbade trocknen läßt. 100 Th. davon geben mit 1000 Th. Salpetersäure von 1,4, 22,61 Th. Schleimsäure. Es besteht aus 37,28 Kohlenstoff, 6,85 Wasserstoff und 55,87 Sauerstoff  $= C^{10} H^{22} O^{11}$ . Hierbei ist eine kleine Portion Asche abgerechnet, bestehend aus phosphorsaurem Kalk, Thonerde, Kieselerde, Talkerde und Eisenoxyd. Das Bassoragummi besteht aus 61,31 Bassorin, 11,20 Arabin, 5,6 Asche, 21,89 Wasser. Das Arabin daraus analysirte er besonders, und dies gab sein formgemäßes Resultat, ungeachtet es mit löslichem Alkali und Erdsalzen verunreinigt war, die nicht weniger als  $6\frac{1}{2}$  p. c. Asche gaben. Das Traganthgummi enthält 33,10 stärkehaltiges Bassorin, 58,3 Arabin, 11,10 Wasser, 2,6 Asche. Betrachtet man ein aufgequollenes Traganthgummi unter dem Mikroskop, so sieht man darin Kü-

gelchen, von denen einige rund sind. Diese sind Stärke und werden von Jod blau; andere sind länglich und werden nicht blau. Diese scheinen Bassorin zu sein. Keiner dieser Theile wird im Köchen aufgelöst. Der Theil des Tragantgummi's, den man Bassorin genannt hat, gibt mit Salpetersäure 22,53 p. c. Schleimsäure. Er bestand nach der Analyse aus  $C^9H^{22}O^{11}$ . Er wurde von Jod gebläut und hielt eine unbestimmte Quantität Stärke, wurde aber dennoch durch Verbrennung analysirt. Der Theil, der Arabin genannt ist, gab richtig die Formel  $C^6H^{10}O^5$ , obgleich er  $11\frac{1}{2}$  p. c. Asche, bestehend aus kohlensaurem Alkali und kohlensaurer Erde, gab.

Das Cerasin ist, wie erwähnt, in dem von Prunusarten abstammenden Gummi enthalten, und wird daraus wie das Bassorin aus dem Bassoragummi bereitet. Es gleicht dem Bassorin in den meisten seiner Verhältnisse, unterscheidet sich aber davon in dreierlei Hinsicht: 1) daß es zwar in kaltem Wasser unlöslich ist, daß es sich aber nach langem Rühren zu Arabin auflöst, was nach Guérin's Erfahrung das Bassorin nicht thun soll; 2) daß es mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure nur  $14\frac{1}{2}$  p. c. Schleimsäure gibt, und 3) daß es absolut gleiche Zusammensetzung mit dem Arabin hat. Guérin glaubt sogar, daß das Arabin ursprünglich Cerasin gewesen sei, welches in den warmen Klimaten, wo das arabische Gummi gesammelt wird, durch die Sonnenwärme in Arabin verwandelt werde. Das Kirschgummi besteht aus 34,90 Cerasin, 52,10 Arabin, 12,00 Wasser, 1,00 Asche. Ferner untersuchte er das Gummi vom Aprikosen-, Pflaumen-, Pfirsich- und Mandelbaum, ohne Arabin und Cerasin von einander zu trennen; allein durch Verbrennung bekam er dessen ungeachtet die Formel  $C^6H^{10}O^5$  für alle.

Guibourt \*) hat einige, meist mikroskopische Untersuchungen über einige Gummiarten angestellt; nämlich über gomme pseudo-adragante, ou de sassa, g. adragante, g. de bassora, g. lignirode. Er schließt mit der Erklärung, mit den Ansichten von Guérin in Widerstreit zu sein. Im Betreff des Einzelnen verweise ich auf die Abhandlung.

Eigene Säure  
aus Gummi  
und Zucker  
mit Chlor.

Simonin \*\*) hat gezeigt, daß das Gummi, indem es durch eine länger fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas zerstört wird, sich in eine eigene, nicht krystallisirende Säure verwandelt. Man sättigt die so erhaltene saure Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkhydrat, welches die neue Säure niederschlägt. Man wäscht vom Niederschlag das Chlörcalcium, zersetzt das Kalksalz mit Schwefelsäure, und erhält dadurch eine nicht krystallisirbare Säure. In starkem Alkohol ist sie schwerlöslich, in schwächerem löslicher. Mit Kalkerde gibt sie ein lösliches Neutralsalz, welches dem äpfelsauren Kalk sehr ähnlich ist und von überschüssiger Kalkerde gefällt wird. Diese Säure wird von Bleizucker, nicht aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Sie gleicht der Aepfelsäure, ist aber nicht so sauer. Vielleicht ist sie ein Gemenge derselben mit Gummi. Mit Zucker und Chlor soll eine ähnliche Säure erhalten werden.

Gummihaltige Concretion in der Wurzel von Rumex acutus.

Bley \*\*\*) hat eine in braunen Klümpchen in der Wurzel von Rumex acutus vorkommende Concretion untersucht. Sie bestand aus 64 p. c. Gummi und 12 p. c. Pflanzenschleim, das übrige war Wasser, Harz und Fett.

\*) Journal de Ch. med. VIII. 419.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 319.

\*\*\*) Trommsdorff's Journ. XXV. 2, 68

Liebig \*) hat einige Thatsachen über das Inulin aus den Georginenwurzeln mitgetheilt, die angeführt zu werden verdienen. Man bereitet daraus das Inulin gerade so wie die Kartoffelstärke. Man zerreibt die Wurzeln zu einem Brei, legt diesen auf ein Haarsieb, und läßt so lange einen dünnen Wasserstrahl darauf fließen, als noch das Wasser milchig abläuft. Das Inulin setzt sich als ein blendend weißes Pulver allmählig zu Boden und die Flüssigkeit läßt sich davon abgießen. Es wird noch einige Mal mit frisch aufgegossenem Wasser umgerührt und wieder absetzen gelassen, bis das darüber stehende Wasser vollkommen klar ist. Wenn sich das Inulin, wie es zuweilen geschieht, schwer absetzt, so erhitzt man das Wasser mit demselben zum Kochen, wodurch das Pflanzeneiweiß gerinnt, welches man abschäumt. Nach einigen Tagen setzt sich das Inulin wieder ab. Liebig ist der Meinung, das Inulin könnte dem Landmann nützlich werden, da die Georginen gut gedeihen und reiche Ausbeute geben. Mit Hefe soll das Inulin, nach Liebig, unmittelbar in Gährung kommen und einen fuselfreien Branntwein geben.

Inulin.

Th. de Saussure \*\*) hat seine im Jahresbericht 1822, p. 102., angeführten älteren Versuche über das Verhalten der Oele zu Sauerstoffgas erneuert. Er hatte damals gefunden, daß ein Oel, wenn es Monate lang mit Sauerstoffgas in Berührung gewesen war, ohne von demselben mehr als das 1- bis 2fache Volumen in dieser Zeit absorbirt zu haben, auf einmal das Gas sehr rasch zu absorbiren anfang und selbst das 60fache Volumen davon auf-

Oele.  
Verhalten der  
fetten und  
flüchtigen  
Oele zu  
Sauerstoff-  
gas.

\*) Archiv der Pharmacie, II. 235.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 225.

nahm, was alsdann allmählig wieder aufhörte. Er hatte damals nicht bemerkt, daß sich zugleich noch etwas anderes als Kohlensäuregas bildete. In den nun angestellten Versuchen fand er, daß sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt habe. Die Zeit, in welcher die stärkere Absorption des Oels anfängt, wird nicht von der äusseren Temperatur bestimmt, denn sie findet eben so gut bei  $+10^{\circ}$  als bei  $+23^{\circ}$  statt. Sie tritt nach 5 bis 7 Monate langer Berührung des Gases mit dem Oel ein, und während der vorübergehenden Zeit absorbiert das Oel zuerst nichts, dann immer mehr, jedoch so wenig, daß es bis zur Maximumzeit höchstens ein gleiches Volumen Sauerstoffgas aufgenommen haben kann, wodurch es alsdann die Veränderung erlitten hat, die seine fernere Vereinigung mit Sauerstoff bestimmt. Während der ungleich lang dauernden stärkeren Absorption saugen ungleiche Oele ungleiche Mengen von Sauerstoff ein. Mandelöl nahm innerhalb 2 Monate täglich sein halbes Volumen auf, Baumöl in einem Monat täglich ein Viertel seines Volumens, Hanföl sein 3faches Vol. in einem Monat, und Nussöl sein 8faches Vol. in einer Woche. Dieser höchste Zustand von Wirksamkeit dauert ungefähr eine Woche unverändert und nimmt allmählig ab. Die trocknenden Oele sind nach beendigter Absorption farblos, weniger leicht fließend und in hohem Grade ranzig. Es ist in der That schade, daß de Saussure das so veränderte Product nicht weiter chemisch untersucht hat. Die trocknenden Oele werden gallertartig und geben auf Papier keinen Fettflecken mehr.

*Flüchtige Oele* verhalten sich in der Hinsicht wie die fetten, daß sie nach einer gewissen Zeit Sauerstoffgas stärker absorbiren; allein die Menge, die sie dann aufnehmen, variirt sehr. Bei Laven-

delöl dauerte das Maximum der Wirksamkeit eine Woche, und fing schon den dritten Tag, nachdem das Oel mit dem Gas in Berührung gekommen war, an. Es nahm täglich sein 7faches Volumen Sauerstoffgas auf. Beim Citronenöl trat das Maximum erst nach einem Monat ein, dauerte 26 Tage, und das Oel nahm täglich sein doppeltes Volumen Sauerstoffgas auf. Das Maximum des Terpenthinöls kam erst nach 5 Monaten und dauerte einen Monat lang mit täglich einer Absorption von einem gleichen Volumen. Das Petroleum erlitt nach 6 Jahren in Sauerstoffgas eine so geringe Veränderung, daß sie für nicht betrachtenswerth zu halten ist. Folgende Tabelle zeigt das Einzelne der Resultate.

### Fette Oele.

Name des Oels.	Dessen Quantität.		Dauer der Absorption.	Entwickelt hat sich während dieser Zeit		Menge von aufgesogenem Sauerstoffgas in C. C.
	In Cubik-Centimeter.	In Grammen.		Kohlen- säuregas in C. C.	Wasser- stoffgas in C. C.	
Feinstes Baumöl	3,725	3,43	4 Jahr	81,7	23,2	380
Süß-Mandelöl .	3,725	3,41	4 Jahr	96,0	20,4	427
Hanföl . . . . .	3,725	3,47	4 Jahr	90,7	26,4	620
Walnußöl . . . . .	3,725	3,46	11 Monat	77	unbest.	578

### Flüchtige Oele.

Lavendelöl . . . . .	3,725	3,26	2 J. 10 Mon.	82,6	6,9	443,5
Citronenöl . . . . .	3,725	3,19	3 J. 6 Mon.	61,9	10,8	534
Terpenthinöl . . . . .	3,725	3,208	3 J. 6 Mon.	66	20,5	475
Petroleum . . . . .	2,145	1,62	6 Jahr	1,3	unbest.	9,4

Boudet \*) hat die Einwirkung der salpetrigen Wirkung von Säure auf fette Oele untersucht, anfangs zunächst in salpetriger

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 391.

Säure auf  
fette Oele.

der Absicht, näher auszumitteln, was bei der Poutet'schen Probe der Baumöl-Verfälschung (Jahresbericht 1822, p. 101.) vorgeht. Die Probe besteht darin, daß das der Verfälschung verdächtige Oel mit einer kaltbereiteten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt wird, wodurch reines Baumöl nach einer gewissen Zeit erstarrt, ein verfälschtes aber langsamer und weniger vollständig erstarrt. Bouquet fand, daß dieses von einer Portion salpetriger Säure herrühre, die im Salz enthalten ist, und daß es nicht statt findet, wenn diese entfernt ist, so daß also das Quecksilbersalz keinen Theil daran hat. Dagegen kann dieselbe Erstarrung von salpetriger Säure hervorgebracht werden, wenn z. B. rauchende Salpetersäure mit ein wenig schwächerer Salpetersäure vermischt, mit einem Oel umgerührt, oder wenn Baumöl über Quecksilber der Einwirkung von Stickoxydgas, zu dem man allmählig das halbe Volumen Sauerstoffgas hinzuläßt, ausgesetzt wird. Die Gase werden absorbirt und das Oel ist nach einiger Zeit erstarrt. Die Erstarrung selbst beruht nicht auf einer Verbindung mit salpetriger Säure, denn man findet den festen Körper nicht damit verbunden, und eben so wenig auf einer durch die salpetrige Säure bewirkten Oxydation, denn schweflige Säure bewirkt ganz dieselbe Veränderung. Auch beruht sie nicht auf der Menge der Säure, denn schon  $\frac{1}{100}$  vom Gewicht des Oels rauchender Säure ist hinreichend, diese Veränderung hervorzubringen, die sich nur langsamer einstellt und später beendigt ist, wenn die Quantität der Säure gering war. Mit so viel Säure, daß das Oel sie zu zersetzen anfängt, wird die Erscheinung ganz verfehlt, wenn nicht die Einwirkung der Säure sogleich durch viel hinzugegossenes Oel gedämpft wird. Gleichwohl

entsteht, mit  $\frac{1}{2}$  Procent vom Gewicht der Säure an Oel, keine sichtbare Veränderung; mit  $\frac{1}{2}$  Proc. gesteht die Masse nach  $7\frac{1}{2}$  Stunden, mit 1 Proc. nach 2 Stunden und 10 Minuten, und mit 3 Proc. nach 1 Stunde und 13 Minuten. Diese Veränderung ist auch von einer Veränderung der Farbe des Oels begleitet; diese ist zufällig, und mit Alkohol läßt sich das Färbende aus der erstarrten Masse ausziehen. Auf Elain übt die salpetrige Säure ganz dieselbe Wirkung wie auf Stearin aus, so daß von beiden derselbe Körper hervorgebracht wird. Die Oele, mit denen Boudet dieses Erstarrungs-Phänomen erhielt, waren, nach der Ordnung der Schnelligkeit, womit es eintrat, folgende \*): Das Oel von Acacia-Nüssen erstarrte in 43 Minuten, Baumöl in 73, Haselnußöl in 1 Stunde und 43 Min., Bittermandelöl desgl., Ricinusöl in 10 Stunden und 3 Minuten, und Kolsaöl in 40 Stunden. Leinöl, Hanföl, Wallnußöl, Mohnöl und Buchennußöl erstarrten nicht. Daraus scheint zu folgen, daß diese Eigenschaft nicht den trocknenden Oelen angehöre, wovon jedoch das Ricinusöl, wie überhaupt von den Oelen, eine Ausnahme macht.

Die Ursache dieser Erstarrung der Oele ist die Bildung eines eignen Körpers, den Boudet *Elaidin* nennt, und von dem er annimmt, daß er in allen derselbe sei (ausgenommen im Ricinusöl, worin er verschieden ist), und daß er sich durch einen Einfluß der salpetrigen oder schwefligen Säure bilde, der analog mit dem sei, wodurch Stärke von Säuren in Gummi und Zucker verwandelt werden. Die

---

\*) Zur Erstarrung wurden auf 100 Gran Oel 12 Gran einer Salpetersäure angewendet, die 3 Gran wasserfreie salpetrige Salpetersäure enthielt.



nicht trocknenden Oele nehmen durch diese Verwandlung eine gelbe oder grünliche Farbe und den Geruch nach *Axungia nitrica* an, und setzen auf ihrer Oberfläche eine leichte weisse Efflorescirung ab. Das Ricinusöl erstarrt sehr spät, wird gelblich, halbdurchsichtig, wachsthümlich, und scheint Streifen einer verwirrten Krystallisation zu enthalten. den Körper, der sich im Ricinusöl bildet, nennt Boudet *Palmin*. Durch größeren Säure-Zusatz läßt sich die Erstarrung des Ricinusöls nicht beschleunigen, denn setzt man mehr als 5 Proc. hinzu, wobei es nach 7 Stunden erstarrt, so können im Oel leicht solche Veränderungen entstehen, daß man wenig oder kein *Palmin* erhält. Mit 33 Proc. Säure erhält man eine schmierige Masse, die sich erhitzt und kein *Palmin* gibt.

Thierisches Fett erleidet durch salpetrige Säure eine ähnliche Solidification; das Product davon ist aber nicht von Boudet untersucht worden.

#### Elaidin.

Die näheren Untersuchungen über das Elaidin hat Boudet nur mit dem aus dem Baumöl dargestellten ausgeführt. Man erhält es am besten auf folgende Art: Man destillirt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte und fängt die so entwickelte Säure in einer Vorlage auf, die eben so viel Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. als das Bleisalz betrug enthält; hierdurch bekommt man aus dem Bleisalz  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht der Säure salpetrige Säure. Von dieser Säure kann man  $\frac{1}{4}$  bis 3 Procent vom Gewicht des Baumöls anwenden und schüttelt damit das Baumöl von Zeit zu Zeit, bis es zu erstarren anfängt, worauf man es in Ruhe läßt. Die erstarrte Masse erhitzt man mit Alkohol von 0,833 so, daß sie farblos wird; nach Abgießung des Alkohols und nach dem Trocknen breitet man sie auf Löschpapier und presst sie aus, wodurch sich

eine geringe Menge eines liquiden, öartigen Körpers in das Papier zieht. Diesen liquide Körper, der eben so neu und interessant wie das Elaïdin sein kann, scheint nicht Boudet's Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. Die ausgepresste Masse ist Elaïdin. Es ist weiß, fettartig, schmilzt bei  $+36^{\circ}$ , röthet nicht Lackmuspapier und ist in Wasser unlöslich; kochender Alkohol von 0,8935 spec. Gew. löst dem Gewicht nach  $\frac{1}{2}$  Procent auf, welches beim Erkalten der Flüssigkeit dieselbe trübt, ohne zu krystallisiren. In Aether ist es nach allen Verhältnissen löslich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Nachdem die erste Hälfte übergegangen ist, hat man ein gelbliches Destillat erhalten, welches beim Erkalten butterartig erstarrt und aus Brandölen besteht, die eine krystallisirende Säure enthalten, die auch durch Verseifung des Elaïdins erhalten wird. In der zweiten Hälfte bekommt man ein brauner Liquidum, welches Benzoësäure enthält (von Boudet *Acide sebacique* genannt). In der Retorte bleibt sehr wenig Kohle. Das Verhalten des Elaïdins zu concentrirten Säuren ist nicht angegeben. Von Alkalien wird es, vor der Reinigung mit Alkohol, ziegelroth, welche Farbe nur von der Reaction des Alkali's auf den Farbstoff herrührt. Das reine Elaïdin wird nicht davon gefärbt, aber allmählig verseift. 4 Th. Elaïdin mit 1 Th. Kalihydrat oder Natronhydrat und 2 Th. Wasser verseifen sich leicht, unter Bildung von Oelzucker. Das Elaïdin wird dabei in eine eigenthümliche fette Säure, die *Elaïdinsäure*, verwandelt. Die Seife ist, besonders Elaïdinsäure, in warmem Wasser, löslich, scheidet sich aber aus der Lösung ab, wenn man diese mit Kochsalz sättigt.

Die Elaïdinsäure wird erhalten, wenn eine warme Auflösung dieser Seife mit überschüssiger Salzsäure

versetzt wird. Die fette Säure scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus den Destillationsproducten des Elaïdins wird sie erhalten, wenn die zuerst übergegangene Hälfte auf Löschpapier gelegt und das Brandöl ausgepresst, die Säure in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Sie bildet kleine glänzende Schuppen, ähnlich der Borsäure.

Die so erhaltene Säure ist wasserhaltig und enthält 2,56 p. c. Wasser oder 1 Atom, welches nur durch Zusatz einer Basis abscheidbar ist. Sie schmilzt bei  $+44^{\circ}$  und ist dem grösseren Theile nach unverändert destillirbar. Alkohol von 0,833 und darüber vermischt sich nach allen Verhältnissen damit, so, dass schon von 1 Th. Alkohol 5 Th. Elaïdinsäure flüssig werden. Eben so verhält sie sich zu Aether. In der Wärme zersetzt sie kohlensaure Salze und verbindet sich mit der Base. Sie enthält keinen Stickstoff. Ihre Sättigungscapacität, aus der Analyse des Silbersalzes bestimmt, ist 2,395, wobei jedoch ein Fehler vorgekommen sein muss, da der bei derselben Analyse gefundene Wassergehalt um  $\frac{1}{4}$  zu niedrig ausgefallen ist. Die elaïdinsauren Alkalien werden erhalten durch Digestion der Säure mit überschüssigem kohlensauren Alkali, Eintrocknen damit und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Blättchen anschießt. Auch in kochendem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig, z. B. nur  $\frac{1}{1000}$  Salz, so ist sie in der Wärme klar, setzt aber beim Erkalten kleine Schuppen eines dem Margarin ähnlichen sauren Salzes ab. Das *Kali*-, *Natron*- und *Ammoniak*-Salz verhalten sich einander ziemlich gleich.

gleich. Das *Talkerdesalz* scheidet sich schwer aus der Flüssigkeit ab, worin es jedoch nicht löslich zu sein scheint. Es ist selbst in Alkohol schwerlöslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher als das vorhergehende. Die Salze mit Quecksilberoxyd und mit Silberoxyd sind unlöslich.

Aus dem Ricinusöl erhält man das Palmin auf dieselbe Art, wie das Elaïdin aus dem Baumöl, nur erfordert die Bereitung längere Zeit. Es besitzt andere Eigenschaften als das Elaïdin. Die Art seiner Reinigung ist nicht angegeben, wenn sie nicht darunter verstanden ist, daß es sich aus einer gesättigten Auflösung in kochendheißem Alkohol in opalinischen, nicht im Mindesten krystallinischen Körnern, die sich auspressen lassen, absetzt. Es ist völlig weiß, wachsähnlich, und riecht eigentümlich. Es schmilzt zwischen  $+62^{\circ}$  und  $66^{\circ}$ . In Alkohol leichtlöslich; bei  $+30^{\circ}$  nimmt Alkohol von 0,833 sein halbes Gewicht davon auf, kochender Alkohol weit mehr, Aether fast nach allen Verhältnissen. Bei der Destillation gibt es keine Säure von der Beschaffenheit wie die, welche sich durch Verseifung daraus bildet; sondern die erste Hälfte ist ein eigenes, bräunliches, flüchtiges Oel, welches etwas nach Palmin riecht. Alsdann bläht sich die Masse in der Retorte auf, und ist dann von gleicher Natur, wie die, welche unter gleichen Umständen von unverändertem Ricinusöl erhalten wird. Beim Umdestilliren mit Wasser gibt das braune Oel dasselbe flüchtige Oel, welches man von Ricinusöl erhält, und auf dem Wasser bleibt ein saures Fett, welches in Alkohol und in verdünntem kaustischen Kali löslich, aber nicht weiter untersucht ist, als daß es nicht die Säure enthält, die durch Verseifung des Palmins gebildet wird.

Palmin.

Mit kaustischem Kali verseift sich das Palmolein leicht, und verbreitet dabei stark seinen eigenthümlichen Geruch. Die Seife ist in Alkohol und in Wasser löslich, und kann durch Kochsalz daraus abgeschieden werden. Wird diese Verbindung in kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, *Palminsäure*, so erhält man *Palminsäure*, die mit Wasser ausgewaschen und darauf ausgepresst wird. Durch Auflösung in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kann sie krystallisirt erhalten werden. Bisweilen scheidet sich ein Oel ab, welches eine Verbindung der Säure mit Alkohol zu sein scheint und auf der Flüssigkeit schwimmt. Es erstarrt früher oder später zu einer unregelmäßig krystallisirten Masse, während dagegen ein anderer Theil ganz regelmäßig aus dem Alkohol krystallisirt. Sie bildet strahlenförmig vereinigte Gruppen von Nadeln. Schmilzt bei  $+50^{\circ}$ . Bei der Destillation wird der größere Theil davon in dasselbe flüchtige Oel verwandelt, welches bei der Destillation des Palmöls entsteht, und es geht kaum  $\frac{1}{10}$  der Säure unverändert über. Sie löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Alkohol von 0,916 löst bei  $+50^{\circ}$   $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Palminsäure auf. Sie röthet stark Lackmuspapier und zersetzt in der Wärme kohlensaure Alkalien. Die krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, welches letztere auf 100 Th. Säure 3,875 ausmacht. Die Sättigungscapacität der Säure, bestimmt nach der Analyse des Silbersalzes, ist 3,432. Die neutralen Salze der Palminsäure mit Alkalien werden wie die elaidinsäuren bereitet; sie krystallisiren aber nicht und reagiren alkalisch. Mit Ueberschuß an Säure erhält man sie aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt. Mit Kalkerde, Talkerde, Bleioxyd und Kupferoxyd gibt sie, durch doppelte Zer-

setzung, Salze, die mehr oder weniger in kochendem Alkohol löslich sind und aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung besser als durch Abkühlen der gesättigten Lösung erhalten werden. Das Talkerdesalz ist in warmem Alkohol leichtlöslich, reagirt alkalisch und schmilzt unter  $+100^{\circ}$ . Das Kupferoxydsalz ist grün und wird, wenn es lange mit Alkohol gekocht wird, unter Absetzung von Kupferoxyd zersetzt. Das Silberoxydsalz ist in Alkohol und Wasser unlöslich, wird aber von Ammoniak gelöst.

Saladin \*) bemerkt, daß ranziges Fett eine Säure enthalte, die die Eigenschaft hat, aus einer Lösung von Jodkalium Jod abzuscheiden, und dabei zugleich ein margarinartiges, schimmerndes, gelbliches Salz in feinen Schuppen niederzuschlagen. Diese Beobachtung verdient Aufmerksamkeit. Saladin's Erklärung, daß das Verhalten von einer höheren Oxydationsstufe der Essigsäure herrühre, verdient keine Beachtung.

Ranziges  
Fett.

Das Oel von Avoira Elais, welches unter dem Namen Palmöl im Handel vorkommt, ist in neuerer Zeit zu harter und weicher Seife angewendet worden, die aber wegen ihrer dunkelgelben und selbst röthlichen Farbe und ihres eigenen Geruchs keinen besonderen Absatz bekam. Zier \*\*), der einige Versuche mit diesem Oel anstellte, hat gefunden, daß es im geschmolzenen Zustande, nach denselben Prinzipien wie das Rüböl, mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt, so wie es auch durch bloße Erhitzung klar und farblos erhalten werden kann. Zier läßt das geschmolzene und geseigte Oel in einem

Palmöl.

\*) Journ. de Ch. med. VIII. 325.

\*\*) Buchner's Repert. XLIII. 211.

dünnen Strahl über eine etwas geneigte, von unten erhitze Eisenplatte fließen, von der es hierbei klar und farblos abläuft. Er fand, daß es dabei eine ziemlich hohe Temperatur verträgt, etwas Sauerstoff aufsaugt und Dämpfe von einer Säure ausdunstet, die er für eine, durch flüchtiges Oel verunreinigte Essigsäure hält. Bei der Destillation des Palmöls erhält man eine im Brandöl aufgelöste eigene Säure. Dieselbe kann krystallisirt erhalten werden. Die Verhältnisse sind noch zu wenig untersucht. Selbst das frische, so wie das gebleichte Oel ist sauer. Diese Säure, die sich durch Alkohol ausziehen läßt, soll nach Zier ebenfalls eine eigne Säure sein, verschieden von der eben erwähnten, die er Palmöl-säure nennt, und die sich im Oel wieder sehr leicht von Neuem bildet, nachdem man die erste Portion weggenommen hat.

Wachs aus  
Lärchen-  
schwamm.

Trommsdorff \*) hat aus dem Lärchenschwamm ein wachsartiges Fett ausgezogen; erhielt es, als das Alkoholextract mit Wasser befeuchtet, und das Ungelöste, was aus diesem Wachs- und Harz bestand, mit einer geringeren Menge Alkohol von 83 p. c. ausgekocht wurde, welcher das Fett mit Hinterlassung des Wachses auflöste. Es beträgt 7,8 p. c. vom Gewicht des Lärchenschwammes. Es ist ein weißes, leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, welches beim Erhitzen nicht vollkommen flüssig wird, sondern eine zähe Masse bildet, die bald zersetzt zu werden anfängt. Es verbrennt mit klarer Flamme, gibt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak, ist in Wasser, Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Von concentrirten Säuren wird es wenig oder nicht

\*) Dessen N. Journal, XXV. I. 193.

dert; von kaustischen Alkalien wird es zu einer bräunlichen, schäumenden Flüssigkeit aufgelöst, aus der es unverändert gefällt wird. Mit kohlensaurem Alkali kann es, ungefähr wie Wachs, zu einer schleimigen Masse verbunden werden.

Ettling \*) hat das Cerin und Myricin aus Bienenwachs analysirt. Das Cerin wurde aus dem Wachs mit Alkohol ausgezogen. Es war krystallinisch, farblos und wurde so lange geschmolzen erhalten, daß alles Wasser davon abdunsten konnte. Es gab 78,8624 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff. Aus dem Cerin wurde alsdann Ceraïn bereitet, indem ersteres verseift, die Masse eingetrocknet, gepulvert, das margarinsaure Salz mit kaltem Alkohol ausgezogen, und darauf der Rückstand zuerst mit Wasser, alsdann mit Salzsäure und Wasser ausgekocht, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisiren gelassen wurde. Die Krystalle wurden im Sandbade geschmolzen, um sie von Feuchtigkeit zu befreien. Zwei Analysen gaben:

Cerin, Ceraïn  
und Myricin.

Kohlenstoff	80,44	79,50
Wasserstoff	13,75	13,89
Sauerstoff	5,81	6,61.

Das Myricin, oder der in Alkohol von 0,833 unlösliche Theil des Wachses, wurde in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst; nachdem es sich daraus beim Erkalten abgesetzt hatte, wurde es ausgepresst, geschmolzen und analysirt. Sein Erstarrungspunkt war  $+58^{\circ}$ . In zwei Analysen gab es:

Kohlenstoff	81,15	80,01
Wasserstoff	13,75	13,85
Sauerstoff	5,10	6,14.

\*) Annalen der Pharmacie, II. 265.



Dieses Resultat ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Die Mittelzahl dieser Analysen stimmt mit der Formel  $C^{18}H^{38}O^7$  folgendermaassen überein:

	Mittelzahl.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	80,275	18	80,328
Wasserstoff . . .	13,809	38	13,843
Sauerstoff . . .	5,916	7	5,829.

Diese Körper scheinen demnach isomerisch zu sein, und vielleicht besteht einer von ihnen, oder auch beide, aus  $C^{18}H^{38}O^6 + H$ .

Flüchtige  
Öle, Kupfer-  
gehalt darin.

Böhm \*) hat eine interessante Beobachtung bei einem kupferhaltigen Oel von Pfeffermünze gemacht. Es wurde, in Folge von Unreinheit des Kühlapparats, durch aufgelöstes Kupferoxyd smaragdgrün erhalten. In einer verkorkten Flasche wurde diese Farbe nach einiger Zeit olivengrün, und nach einigen Monaten war diese Farbe wieder verschwunden und das Oel blafsgelb. Es hatte nun einen gelben, pulverförmigen Niederschlag abgesetzt, der Kupferoxydul enthielt. Als das Oel wieder dem Einflufs der Luft ausgesetzt wurde, färbte es sich von Neuem, zuerst olivengrün, alsdann smaragdgrün, welche Farbe in einer verschlossenen Flasche nach einiger Zeit wieder verschwand. Dies beweist, dafs nicht allein Kupferoxyd, sondern auch Kupferoxydul von flüchtigen Ölen aufgelöst gehalten werden könne, und dafs sich diese Lösung von Neuem in der Luft oxydirt, und diese wiederum vom Oel zu Oxydul reducirt werden kann.

Cubebenöl.

Müller \*\*) erhielt bei der Destillation des flüchtigen Oels aus Cubeben ein Stearopten, welches sich nach Kurzem in Krystallen daraus absetzte. Es

\*) Buchner's Repert. XXXIX. 264.

\*\*) Annalen der Pharm. II. 90.

war in Alkohol löslich und krystallisirte daraus in geschobenen 4seitigen Tafeln von  $\frac{1}{4}$  Zoll Länge, die nach Cubebenöl rochen, sich leicht sublimirten, in siedendem Wasser schmolzen, ohne aufgelöst zu werden, von Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst wurden, und sich in der Kälte mit concentrirter Essigsäure zu einem öligen Liquidum verbanden, woraus sie durch Sättigung der Säure mit Alkali wieder erhalten wurden. Von kaustischem Alkali wurden sie im Kochen etwas aufgelöst, und krystallisirten daraus beim Erkalten.

Unsere Kenntnisse von den sauerstofffreien flüchtigen Oelen, von mehreren starren flüchtigen Oelen und vom Campher hat Dumas unter richtigere theoretische Gesichtspunkte zu fassen gesucht \*). Er bemüht sich zu zeigen, daß die in Frankreich am allgemeinsten vorkommende Art von Terpenthinöl, die aus Terpenthin von Pinus Picea und Maritima abstammen soll, keinen Sauerstoff enthalte, wie aus Oppermann's Analyse (Jahresb. 1833, p. 232.) hervorgehen würde, von der er anzunehmen scheint, daß sie vielleicht mit einer anderen Terpenthinölart angestellt sei. Er fand es aus 88,4 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff zusammengesetzt, was  $C^{10}H^{16}$  ist. Dies sucht er ferner dadurch zu beweisen, daß er das spec. Gew. des Terpenthinölgases bestimmt und zu 4,764 gefunden hat; denn er findet auf der anderen Seite, daß 10 Volumina Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, 4,763 wiegen. (In dieser Berechnung ist das Kohlenstoffvolumen so angenommen, daß 1 Volumen Kohlenensäuregas 1 Vol. Kohlenstoff enthält. Gewöhnlich

Campher u.  
Stearopten  
der sauer-  
stofffreien  
Oele.

Terpenthinöl,  
Zusammen-  
setzung.

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 225.

Citronenöl,  
Zusammen-  
setzung.

wird es für  $\frac{1}{2}$  Vol. angenommen.) Ferner hat er die Zusammensetzung des Citronenöls analysirt, worin er ebenfalls 88,45 Kohlenstoff und 11,46 Wasserstoff fand,  $=C^{10}H^{16}$ , welches demnach völlig dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl hätte. Weiter erinnert Dumas, daß der ölartige Körper, von dem Oppermann gezeigt hat, daß er sich aus dem mit Salzsäure gebildeten sogenannten künstlichen Campher durch Basen abscheiden lasse, nach Oppermann's Analyse ebenfalls aus 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff oder  $C^{10}H^{16}$  bestehe. Oppermann gibt wirklich dieses Verhältniß an, berechnet es aber zu  $C^{12}H^9$ , aus dem Grunde, daß nur dieses, aus einer solchen Zusammensetzung folgende Atomgewicht mit der bei der Analyse in der Verbindung gefundenen Menge Chlors vereinbar sei. Diese Differenz zwischen der Zusammensetzung der Chlorverbindung und dem Resultat von der Verbrennung des ölartigen Körpers hätte ins Reine gebracht zu werden verdient. Dumas nimmt den Verbrennungsversuch für den richtigeren an. Diese Verbindung,  $C^{10}H^{16}$ , nennt derselbe Camphogen; und er sucht zu beweisen, daß 1 At. davon mit 1 At. Sauerstoff den gewöhnlichen Campher, und mit 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure den mit Terpenthinöl und Salzsäure hervorgebrachten künstlichen Campher bilde. — Darauf kommt er zur Analyse des künstlichen Camphers, wodurch dieses Verhältniß erwiesen werden soll; diese gab nach 4 Analysen die Formel  $C^{10}H^{16}O$ .

Camphogen  
u. Campher.

	Gefunden.				Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,51	80,10	78,51	79,50	10	79,28
Wasserstoff	10,35	10,52	10,12	10,46	16	10,35
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	10,04	1	10,37.

Eine Analyse des aus Lavendelöl krystallisiren- Campher aus Lavendelöl.  
den Körpers gab so gut wie absolut dieselben Zahlen, wie die aus der Formel berechneten. — Ferner analysirte Dumas das aus Pfeffermünzöl krystallisirende Stearopten, und fand es aus  $C^{10}H^{12}O$  Stearopten aus Pfeffermünzöl.  
zusammengesetzt.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	77,61	10	77,3
Wasserstoff . . . . .	13,09	20	12,6
Sauerstoff . . . . .	9,3	1	10,1.

Demzufolge also der Pfeffermünzcampher, wenn er so genannt werden darf, 2 Atome Wasserstoff mehr als gewöhnlicher Campher enthält.

Auch das Anis-Stearopten wurde analysirt; es bestand aus  $C^{10}H^{12}O$ . Anis-Stearopten.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	81,35	10	81,40
Wasserstoff . . . . .	8,26	12	7,98
Sauerstoff . . . . .	10,39	1	10,62;

also ein sogenannter Campher, der 4 Atome Wasserstoff weniger als der gewöhnliche enthält.

Diese Zusammenstellungen sind ohne allen Zweifel von großem Interesse, sie sind selbst sehr verleitend, aber je mehr sie dieß sind, um so nothwendiger wird es, sich dadurch nicht eher für überzeugt zu halten, als bis sie auf eine Weise bestätigt sind, die keine Zweifel mehr läßt. Gegenwärtig noch ist der Unterschied zwischen Dumas's und Liebig's \*) Analysen vom Campher, zusammengelegt mit den bis zu  $1\frac{1}{2}$  Procent gehenden Differenzen im Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt, in den von Dumas selbst angeführten vier Analysen, ein Beweis, daß die Analyse des Camphers noch nicht bis zu dem Grad von

\*) Jahresb. 1832, pag. 261.

Sicherheit gebracht ist, welcher zur Entscheidung der Frage erforderlich wäre. Liebig's Analyse der Camphersäure nähert sich sehr einer Verbindung von 1 At. Camphogen mit 5 At. Sauerstoff. Es fehlt darin bloß 1 Atom Wasserstoff. Oppermann's Untersuchung über die Zusammensetzung des künstlichen Camphers betreffend, so ist dabei ein besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Chlorgehalts darin zu legen. Wie die Resultate bis jetzt ausfielen, sind sie nicht besonders günstig für Dumas's Annahme. Dagegen stimmen sie wohl mit der Idee überein, daß derselbe Körper, der nach Liebig's Analyse mit 1 Atom Sauerstoff verbunden im Campher enthalten ist, sich mit einem Doppelatom Chlorwasserstoff im künstlichen Campher verbunden findet. Wollte man dies mit reinem Aether und mit wasserstoffsäurehaltigem Aether in Analogie bringen, so ergäbe sich hier die Abweichung, daß es beim Aether nicht Sauerstoff, sondern Wasser ist, was die Wasserstoffsäure vertritt, so daß also im künstlichen Campher ein Doppelatom Wasserstoff zu viel enthalten ist, um dieser Vergleichung entsprechen zu können. Ich brauche nicht daran zu erinnern, wie leicht interessante theoretische Ansichten die Resultate von Versuchen determiniren mit ersteren übereinzustimmen, und brauche nicht an die Nothwendigkeit zu erinnern, daß dasselbe von jedem Anderen, der die Analyse mit gehöriger Geschicklichkeit anstellt, erhalten werden muß, bevor man die Theorie für richtig halten kann. Dumas gibt an, daß er seine Eleven, Jaquelin und Laurent, beide unbekannt mit seinen eigenen Resultaten, seine Analysen vom Campher habe wiederholen lassen, und daß ihre Resultate mit den seinigen übereingestimmt haben. Ich lasse den Werth der Analysen dieser

jungen Chemiker dahingestellt sein; wenn aber die Resultate des Meisters selbst unter sich nicht hinlänglich übereinstimmend waren, so kann die Bestätigung Jener es nicht mehr sein, und der Gegenstand muß vorläufig als unentschieden betrachtet werden.

Man hat angegeben, daß, wenn man Wasser mit Campher und kaustischer oder kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Talkerde zusammenreibe, ersteres 3 bis 4 Mal mehr Campher auflöse, als es allein auflösen vermag \*).

Vermehrte Löslichkeit des Camphers in Wasser durch Basen.

Trommsdorff \*\*) hat gezeigt, daß das Jalappeharz zuweilen mit einem aus dem Lärchenschwamm ausgezogenen Harz verfälscht werde. Am Ansehen ist diese Verfälschung nicht zu entdecken, aber mit Terpentinöl läßt sich das Lärchenschwammharz ausziehen, selbst wenn das Jalappeharz nicht mehr als 10 Procent davon enthält. Das Lärchenschwammharz gehört zu den elektronegativeren, und seine Lösung in Alkohol röthet das Lackmuspapier. Trommsdorff macht auf dieses Harz, als auf ein leicht abführendes Mittel, aufmerksam.

Jalappeharz mit Lärchenschwammharz verfälscht.

Bonastre \*\*\*) hat frischen Meccabalsam und Meccabalsam einen anderen Balsam untersucht, von dem er vermuthet, daß er ursprünglich Meccabalsam gewesen sei, und der von dem bekannten Alterthumsforscher Champollion d. j. aus Aegypten mitgebracht worden war. Im frischen Balsam fand er 10 Procent flüchtiges Oel, farblos und klar, von einem angenehmen, aber etwas terpenthinartigen Geruch, von scharfem, kühlendem, nicht im Geringsten bitteren Geschmack, 0,876 spec. Gewicht, löslich in 12 Th.

\*) Journal de Pharm. XVIII. 467.

\*\*) Trommsdorff's Journal, XXV. 2. 193.

\*\*\*) Journ. de Pharm. XVIII. 94 u. 333.

kaltem Alkohol, nicht bei  $-12^{\circ}$  erstarrend, mit Schwefelsäure rothwerdend, mit Alkalien nicht verbindbar; ferner 4 Proc. eines in Alkohol und Wasser löslichen, braunen Extracts von besonderer Bitterkeit, 70 p. c. eines in Alkohol löslichen sauren Harzes, welches nicht hart erhalten werden konnte sondern klebrig blieb, 12 p. c. eines weißgrauen, steifen Harzes, welches in der Wärme erweicht und nicht hart und pulverförmig zu erhalten ist, nicht löslich in kaltem, wenig in kochendem Alkohol, aber leicht löslich in Aether; 3 p. c. eines unbestimmten sauren Körpers, und 1 p. c. fremder Einmischung — Für den Fall man den Verdacht hat, für Meccabalsam Canadischen Balsam bekommen zu haben, gibt Bonastre den Unterschied an, daß das nach der Abdestillirung des Oels vom Canadischen Balsam zurückbleibende Harz trocken und pulverförmig erhalten werden kann, und zwar sowohl der in kaltem Alkohol lösliche, als der darin weniger lösliche Theil, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist. Der aus Aegypten mitgebrachte antike Balsam war in einer thönernen enghalsigen Flasche von gewöhnlicher, antik-ägyptischer Töpferwaare enthalten, die mit einem aus feinem Leinen dicht zusammengewundenen, und außerdem mit einem blaurandigen Zeug überbundenen Pfropf verschlossen war. Der Balsam war zu consistent, um ausfließen zu können, was erst beim Erwärmen bis zu  $+25$  bis  $30^{\circ}$  erfolgte. Er war braun, klar und enthielt weiße krystallinische Körnchen. Er roch in der Wärme angenehm, kalt war er geruchlos; bei der Destillation gab er kein flüchtiges Oel, und enthielt ziemlich viel freie Essigsäure. Das Harz darin war weich, und hinterließ mit kaltem Alkohol viel weniger ungelöst, als der frische Balsam. Der weiße krystallinische Körper

zeigte in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem krystallinischen, harzartigen Körper, welcher sich in den Harzen des Genus Amyris findet.

Nees v. Esenbeck \*) hat gezeigt, daß die im vorigen Jahresbericht, p. 250., erwähnte krystallinische Substanz im Catechu, am meisten in dem sogenannten Gambir-Catechu, dem zunächst in dem Bengalischen, und am wenigsten oder wenig in dem von Bombay enthalten ist. Er vermuthet dessen ungeachtet, daß keine dieser Catechuarten von Areca Catechu, sondern daß alle drei, nach verschiedenen Bereitungsmethoden, von Nauclea Gambir erhalten werden. Die Darstellungsart des krystallinischen Körpers besteht darin, daß man das Catechu mit Aether auszieht, diesen abdestillirt, und den Rückstand, der schuppige Krystalle enthält, mit kaltem Wasser behandelt, worin diese schwerlöslich sind; nachdem man sie mit kaltem Wasser abgespült hat, löst man sie in wenigem heißen Wasser auf und läßt sie krystallisiren. Es sind kleine, nadel förmige, verwebte Krystalle von weißer Farbe mit einem Stich ins Rothe, was sich nicht durch Blutkohle entfernen läßt. Sie schmecken zusammenziehend, röthen Lackmus, schmelzen wie Harz, und geben bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser wenig, leicht in warmem löslich, welche Auflösung an der Luft gelb wird. In Alkohol, sowohl reinem als wässrigem, leichtlöslich, welche Auflösung sogleich gelb wird. Ferner löslich in Essigsäure, Ammoniak und kohlensaurem Kali. Die beiden letzteren Auflösungen werden bald rothbraun. Diese Substanz fällt schwach die Leimauflösung, färbt aufgelöste Eisensalze grün, wobei sie die oxydhal-

Catechu.

---

\*) Buchner's Repert. XLIII. 337.



tigen fällt, nicht aber die oxydalthaltigen; sie fällt ferner eine Lösung von Bleizucker, reducirt aufgelöste Silbersalze und fällt die Goldauflösung rothbraun. Es ist nicht angegeben, wie sie sich zu verdünnten Säuren verhält; ob sie beim Verbrennen Asche hinterläßt u. dergl. m., was für die richtige Kenntniss dieser Substanz von Wichtigkeit wäre. Nees v. Esenbeck schlägt dafür den Namen *Katelin* oder *Nauclein* vor.

**Cautschuck.**

Lüdersdorff \*) hat recht wichtige Angaben über die Behandlung des Cautschucks zu technischen Zwecken mitgetheilt; ich werde hier davon das Einzelne mittheilen, was zur wissenschaftlichen Kenntniss dieser Substanz gehört. — Lüdersdorff geht von der Ansicht im Allgemeinen aus, dass das Cautschuck in den Flüssigkeiten, womit man es gewöhnlich behandelt, nicht auflöslich sei, sondern dass es darin nur aufquelle, ganz so wie Traganthschleim in Wasser; als Beweis dafür gibt er an, dass, wenn man Cautschuck in alkoholfreiem Aether habe aufquellen lassen, bis man das Ganze zu einer liquiden Masse umschütteln kann, und man diese dann auf einen porösen Körper, Thon, Löschpapier oder dergl. lege, so werde der Aether eingesogen und das Cautschuck bleibe consistenter zurück. Allein wenn auch diese Ansicht im Ganzen richtig ist, so stimmt es doch nicht mit dem Verhalten überein, dass das, was eingesogen wird, reiner Aether ist, sondern es ist dies eine sehr dünne Auflösung von Cautschuck in Aether. Nach Behandlung des Cautschucks mit vielem Aether kann man eine filtrirte Auflösung bekommen, die nach dem Abdampfen eine Cautschuckhaut zurücklässt. Ferner bemerkt er, dass man zur Auflösung

---

\*) Pharm. Centralblatt, III. 672.

des Cautschucks zu technischem Zweck sehr wohl flüchtige Oele anwenden könne, daß dieselben aber frisch rectificirt und vollkommen frei von aufgelöstem Harz sein müssen, da dieses es gerade sei, was zur Zerstörung der elastischen Eigenschaft des aufgelösten Cautschucks beitrage. Gleichwohl fand er, als Cautschuck in von Harz befreiten flüchtigen Oelen aufgelöst wurde, daß, nachdem das Oel abgedunstet war und einen elastischen Ueberzug von richtig beschaffenem Cautschuck hinterlassen hatte, dieser bald anfang zu erweichen, vom Finger Eindrücke anzunehmen, und zuletzt klebrig, halbflüssig, zähe und spröde zu werden. Diesem kann, nach seinen Versuchen, vollkommen dadurch vorgebeugt werden, daß 100 Th. Oel, namentlich ein frisch rectificirtes Terpenthinöl, und 3 Th. gepulverter Schwefel unter beständigem Umrühren in einer Retorte so lange bis zu  $+112^{\circ}$  erhitzt werden, bis aller Schwefel aufgelöst ist, das man alsdann 5 Minuten lang sieden und darauf erkalten läßt, wobei ein Theil des aufgelösten Schwefels wieder herauskrystallisirt. Das Terpenthinöl kann man auch dadurch vom Harz reinigen, daß man es, vor der Auflösung des Schwefels, mit 75 procentigem Alkohol schüttelt. In dem klaren, gelben, schwefelhaltigen Oel wird nun zerschnittenes Cautschuck aufgelöst, entweder von solchen Scheiben, die im Handel Gummispeck heißen und welches am tauglichsten ist, oder auch von Flaschen; nur müssen die ungleichen Arten nicht zusammengenommen werden. Die Verhältnisse sind, nach ungleichem Bedarf, auf 1 Th. Cautschuck, 2, 3 bis 10 Th. flüchtiges Oel; das letztere, wenn die Lösung mit dem Pinsel aufgestrichen werden soll. Man läßt das Cautschuck bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen aufschwellen, bis es alles Oel ein-

gesogen hat, und zerarbeitet dann die Masse durch Reiben, bis sie vollkommen homogen geworden ist. Bei der Anwendung kann sie durch Einreibung von pulverförmigen Farben gefärbt werden. In Betreff der technischen Details verweise ich auf die Abhandlung.

**Lactucarium.** Buchner \*) hat, das Lactucarium von *Lactuca virosa* untersucht und einen daraus gezogenen bitteren Bestandtheil beschrieben, der den wirksamen Stoff darin auszumachen scheint, und den er Lactucin nennt. Um ihn zu erhalten, wird das Lactucarium mit Wasser ausgezogen und der in Alkohol lösliche Theil des Wasser-Extracts mit Barytwasser versetzt, um überschüssige Säure wegzunehmen und es alkalisch zu machen, darauf eingetrocknet und mit Aether behandelt, welcher das Lactucin auszieht. Nach dem Abdampfen bleibt es als eine saffrangelbe, geruchlose, aber intensiv bitter schmeckende Masse von körniger, nicht krystallinischer Beschaffenheit zurück. In der Wärme wird es zersetzt, noch ehe es zu schmelzen anfängt; und riecht dann empireumatisch balsamisch. In Alkohol ist es sehr löslich und mit gelber Farbe; Aether löst nicht ganz so viel davon, und kaltes Wasser nur eine geringe Menge. In verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, löst es sich nicht ganz so leicht, wie in Alkohol, und in kaustischem Ammoniak nicht viel mehr als in Wasser. Mit Eisen- und Quecksilber-Salzen gibt es keine bemerkenswerthe Reactionen, aber von Gerbstoff wird es gefällt. Im Uebrigen fand Buchner, daß der Milchsaft von *Lactuca virosa* nach dem Eintrocknen in warmer Luft 0,555 Lactucarium hinterläßt; dieses enthält 18 $\frac{2}{3}$  p. c. Lactucin,

---

\*) Dessen Repertor. XLIII. 12.

tucin, nebst Harz, Wachs, Gummi und einer stickhaltigen, (zymomartigen) Substanz; — kein Cautschuck. Dem Wasser, womit es destillirt wird, ertheilt es einen eignen Geruch.

Leroy \*) macht auf zwei Sorten Lactucarium, die in Frankreich im Handel vorkommen, aufmerksam. Die eine wird von *Lactuca sativa* erhalten, wenn sie noch nicht zum Blühen gekommen ist, und soll hauptsächlich Cautschuck oder eine cautschuckähnliche Substanz enthalten. Die andere Art wird aus den Blüthenstengeln erhalten, enthält wenig von jener Substanz, und wird für die eigentlich als Arzneimittel anwendbare Art betrachtet.

In der französischen Pharmacie wird ein über die frischen Stengel von *Lactuca sativa* destillirtes Wasser angewendet \*\*). Man nimmt 1 Th. blätterfreie, frische Stengel und 2 Th. Wasser, und destillirt 1 Th. davon ab. Dieses Wasser hat einen stark narkotischen Geruch, der aber nach einigen Monaten verschwindet. Da der Lattich, so viel man bis jetzt weiß, kein flüchtiges Oel enthält, so wäre es von Interesse, den in diesem Wasser enthaltenen Körper concentriren und näher studiren zu können. Diese Substanz scheint bedeutende chemische Verwandtschaften auszuüben. Wenn man, nach Mouchon's \*\*\*) Angabe, 1 Th. Opium mit 4 Th. Wasser auszieht, und zu der so erhaltenen Lösung 25 Th. Lactucawasser setzt, so werden aus ersterer ungefähr 0,4 vom Gewicht des angewandten Opiums an Stoffen gefällt, die für nicht wirksame Bestandtheile des Opiums gehalten werden. In der Lösung bleibt

Aqua destil-  
lata Lactucae.

\*) Journ. de Ch. med. VIII. 242.

\*\*) Journ. de Pharm. XVIII. 699.

\*\*\*) A. a. O. pag. 72.

der Morphingehalt, und nach dem Filtriren dampft man sie zu einer Art gereinigten Opiumextracts ab. Dieses Verhalten verdient untersucht zu werden.

#### Mekonin.

Noch ein anderer Stoff ist im Opium entdeckt worden. Er ist nicht basisch, aber krystallisirbar, und hat den Namen Mekonin erhalten. Er ist zuerst von Dublanc d. j. \*) beobachtet worden, der jedoch eigentlich ein Gemenge von Narcéin und Mekonin, das er nicht scheiden konnte, erhalten zu haben scheint, denn seine Beschreibung des von ihm gefundenen Stoffs ist auf beide etwas passend, aber nicht auf beide einzeln. Couërbe \*\*) schied den neuen Stoff richtig ab, beschrieb seine Eigenschaften und gab den Namen. Ich übergehe den von ihm angegebenen, umständlichen und verwickelten Darstellungsprozess, und führe hier die von Pelletier in seiner weiter unten anzugebenden Abhandlung über die Analyse des Opiums angegebene Methode an. Das Mekonin wird bei dem Prozess erhalten, dessen ich bei der Bereitung des Narcéins erwähnte, theils aus der krystallisirten Masse, die während der Abkühlung der in der Wärme mit Ammoniak gefällten Opium-Infusion anschießt, unter welchen Krystallen sich etwas Mekonin befindet, theils und vornehmlich aus der abgetropften und von den Narcéinkrystallen ausgepressten Mutterlauge. Sie wird etwas weiter eingedampft und dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, welcher Mekonin, etwas Narcotin und einen ölartigen Körper auszieht. Beim Verdunsten des Aethers bleiben diese Stoffe zurück. Mit kochendem Wasser wird das Mekonin ausgezogen, und Narcotin und der fette Körper bleiben zurück. Aus

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 17.

\*\*) A. a. O. pag. 44. und Ll. 337.

der wässrigen Lösung wird das Mekonin krystallisiert, und durch wiederholtes Auflösen in kochend-heissem Wasser und Krystallisiren wird es farblos erhalten. — Das Mekonin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisiert in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos, und zeigt anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack. Es schmilzt bei  $+90^{\circ}$ , lässt sich aber bis zu  $+75^{\circ}$  abkühlen, ehe es erstarrt, worauf es wie ein starres Fett aussieht. Bei  $+155^{\circ}$  destillirt es unverändert über. Es wird von 18,56 Th. kochenden Wassers aufgelöst und krystallisiert beim Erkalten der Lösung so, dass die übrigbleibende Flüssigkeit nur 1 Th. Mekonin auf 265 Th. Lösung enthält. In kochendem Wasser schmilzt es, ehe es sich auflöst, zu öligen Tropfen. Es wird von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen aufgelöst, und setzt sich aus allen krystallisiert ab. Von Salzsäure und Essigsäure wird das Mekonin ohne Zersetzung aufgelöst. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es auf eine merkwürdige Weise zersetzt. Eben so von Chlor. Von kaustischem Kali und Natron wird es mehr als von Wasser aufgelöst, und daraus durch Säuren gefällt. Ammoniak scheint nicht darauf zu wirken. Wird es in einer kochend-heissen Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, so krystallisiert beim Erkalten eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd, die Couërbe nicht von gleicher Zusammensetzung erhielt. Bei einem Versuch enthielt die Verbindung 39 p. c. Bleioxyd, und bei einem anderen kaum 8 p. c. Nach einer Mittelzahl von 4 nahe übereinkommenden Analysen wurde das Mekonin zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittelzahl der Analysen.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	60,247	9	60,234
Wasserstoff .	4,756	9	4,742
Sauerstoff . .	34,997	4	35,023

*Schwefelsäure* verhält sich folgendermaßen zu Mekonin: Mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt, löst sie das Mekonin ohne Farbe auf, wenn aber die Lösung verdunstet, so sieht man bei einer gewissen Concentration grüne Streifen sich darin bilden, und zuletzt wird die Flüssigkeit grasgrün. Sie enthält nun kein Mekonin mehr, sondern einen anderen, auf dessen Kosten gebildeten Stoff. Wenn die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, so wird sie rosenroth, aber nach Abdunstung des Alkohols wieder grün. Wird sie mit Wasser vermischt, so wird der aufgelöste Stoff in braunen Flocken gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit ist rosenroth. Beim Abdampfen wird sie wieder grün, und mit Wasser schlägt sich mehr braune Substanz nieder. Dagegen wirkt Ammoniak nichts aus der rothen Flüssigkeit, deren Farbe dadurch erhöht wird. Die niedergeschlagene braune Substanz ist in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkler Rosafarbe löslich. Aus der Alkohollösung wird sie von Zinn-, Blei- und Thonerdesalzen als Lackfarbe niedergeschlagen.

*Salpetersäure* verändert das Mekonin sogleich, indem sie es zu einem gelben Liquidum auflöst, welches durch Wasser gefällt wird. Wird die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so erhält man eine zuletzt geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese wird von kochendem Wasser gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, regelmäßigen Krystallen. Auch von Aether und Alkohol wird sie gelöst, aus deren

gesättigten warmen Auflösungen sie sich in Krystallen absetzt. Aether benimmt ihr die gelbe Farbe in dem Grade, daß einige Tropfen davon die Alkohollösung bleichen und man daraus dann farblose Krystalle erhält. Sie bildet lange, 4seitige Prismen mit quadratischer Basis, und krystallisirt am regelmässigsten aus Alkohol. Bei  $+150^{\circ}$  schmilzt sie, und bei  $+190^{\circ}$  sublimirt sie sich theilweise unverändert, und theilweise zersetzt sie sich mit dem Geruch nach Blausäure. So viel sich aus dem angeführten Versuch beurtheilen läßt, ist dieser Körper einer von den sauren salpetersäurehaltigen Verbindungen, wozu die Indigsäure, Welters Bitter u. a. gehören. Von warmen Säuren wird er aufgelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten. Mit den Alkalien verbindet er sich zu leichtlöslichen Salzen von gelbrother Farbe; von Säuren wird er daraus unverändert niedergeschlagen. Dieser saure Körper fällt die Eisensalze mit rothgelber, und die Kupfersalze mit grüner Farbe. Er besteht, nach einem einzigen Verbrennungsversuch, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	49,76	18	49,63
Wasserstoff . . . .	4,78	21	4,72
Stickstoff . . . .	9,50	3	9,57
Sauerstoff . . . .	35,96	10	36,26.

Aber der Analytiker hegt selbst den Verdacht, daß diese Analyse nicht correct genug sei.

*Chlor*, wenn man es bis zur vollen Sättigung durch geschmolzenes Mekonin leitet, färbt dasselbe zuletzt blutroth und erhöht seinen Schmelzpunkt. Ob sich dabei Salzsäure bilde und weggehe, ist nicht angegeben. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch und mit gelbrother Farbe. Das Mekonin hat dabei um  $\frac{1}{3}$  an Gewicht zugenommen. Der



neue Körper wird fast nicht von kochendem Wasser, wenig von Aether und nur langsam von kochendem Alkohol von 0,833 gelöst. Die Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erst beim freiwilligen Verdunsten, wobei sie in einer gelben Mutterlauge, die sauer ist und den größten Theil des aufgenommenen Chlors enthält, krystallinische Körner absetzt, von denen erstere abgeschieden werden kann. Diese Krystallkörner sind farblos, schmelzen bei  $+125^{\circ}$ ; verflüchtigen sich bei  $+190 - 192^{\circ}$ , riechen dabei wie Jasmin, und lassen sich in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen überdestilliren, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Diese Substanz enthält 5,43 p. c. Chlor. Wird sie in schwachem Alkohol gelöst und mit Silberoxyd behandelt, so erhält man Chlorsilber, und aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten eine Säure in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Aether löslich ist, und daraus wieder in kurzen, 4seitigen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei  $+160^{\circ}$ , und verflüchtigt sich bei  $+165^{\circ}$ . Auf Lackmus reagirt sie sauer, in kochendem Wasser ist sie löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, 4seitigen Nadeln; auch löslich in kochendem Alkohol. Sie fällt Bleisalze, nicht aber Silbersalze, und eben so wenig die Salze von Kalk, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Couërbe, der findet, daß sie keine Benzoësäure sein könne, glaubt sie für eine neue Säure halten zu müssen, und nennt sie *Acide mecloïque*. — Diese Umstände, wiewohl im Allgemeinen allzu flüchtig und oberflächlich untersucht, zeigen doch, daß das Mekonin ein sehr interessanter Körper ist. Leider ist es nur in sehr geringer Menge im Opium enthalten. Aus dem Opium von Smyrna, welches am meisten davon enthält, bekommt

man dennoch nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Gramm vom Kilogramm.

Pelletier\*) hat eine neue Analyse des Opiums mitgetheilt. Er entdeckte dabei den bereits oben unter dem Namen Nareein angeführten neuen Bestandtheil darin, und machte nähere Bestimmungen über die Natur und Zusammensetzung mehrerer, zuvor unbekannt gewesener Bestandtheile. Seine Analyse geschah mit Opium von Smyrna. Er fand, daß von 16 Unzen, beim Ausziehen mit Wasser, 12 Unzen ausgezogen und 4 in Wasser unlösliche Theile zurückgelassen wurden. Die in Wasser löslichen Substanzen waren: Mekonsäure, eine braune, in Wasser lösliche, nicht weiter bestimmte Säure, Morphin, wenig Narcotin, Narcéin, Mekonin, ein bitterer Extractivstoff, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, etwas Gummi. Der in Wasser unlösliche Theil bestand hauptsächlich aus Narcotin, einem fetten Oel, einem eignen Harz, Cautschuck, Pflanzenschleim (Bassorin) und holzigen Einmengungen. Die relativen Mengen wurden nicht bestimmt. Indem man diese Resultate mit denen von Bilz (Jahresbericht 1833, p. 279.) vergleicht, hat es den Anschein, als ob der eine Bassorin nennt, was der andere Pflanzeneiweiß genannt hat.

Bei einer Untersuchung des Harzes aus dem Opium fand Pelletier, daß es zu den elektronegativen gehört. Es wird aus den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen des Opiums erhalten, nachdem man sie mit Aether vom Oel und Cautschuck befreit hat, indem man den Rückstand in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser vermischt und den Alkohol abdestillirt. Nach dem Trocknen der ausge-

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 240 — 280.

fällten Masse erhält man dann ein geruch- und geschmackloses braunes Harz, welches nach allen Verhältnissen in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist. Es ist schmelzbar, wird aber nicht völlig flüssig. Es wird selbst in der Kälte von Alkali leicht aufgelöst; die Lösung in Ammoniak wird beim Kochen nicht getrübt; durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	59,825	16	59,51
Wasserstoff . . . .	6,813	23	6,98
Stickstoff . . . .	4,816	1	4,30
Sauerstoff . . . .	28,546	6	29,19.

Bei dieser Analyse ist bemerkenswerth, daß ungeachtet seiner stark elektronegativen Natur die Sättigungscapacität dieses Harzes nicht angegeben ist, und daß kein Versuch angestellt zu sein scheint, nach Unverdorben's sinnreicher Methode, mit den Alkohol-Lösungen von Kupfer- oder Bleisalzen die Zersetzung dieses Harzes in mehrere zu versuchen. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Körper aus zweien oder mehreren Harzen bestehe, ist groß. Wozu nützte die Analyse von einem Körper, der ein Gemenge von mehreren sein kann? Dies dient bloß dazu, in die Wissenschaft Resultate einzuführen, denen die Menge nicht mißtraut, aus dem Grunde, weil man sich nicht vorstellt, daß Jemand auf die Elementar-Analyse eines wahrscheinlich gemengten Körpers Mühe verwenden werde.

Ich schätze Pelletier's Bemühungen sehr hoch, ich kann aber nicht läugnen, daß ich einen Widerwillen empfinde bei Betrachtung der Menge von Elementar-Analysen, die er und seine Landsleute seit kurzer Zeit, ohne Controlen und Garantien für ihre Richtigkeit, in die Wissenschaft ausgeschickt haben.

Im Interesse der Wissenschaft soll man aber nicht ermüden Alles für unzuverlässig zu erklären, dem nicht solche strenge Prüfungen und Controlen mitgegeben sind.

Der ölartige Bestandtheil im Opium, der nach Verdunstung der eben erwähnten Aether-Lösung zurückbleibt, ist mit Narcotin und Cautschuck vermisch. Von letzterem kann er sowohl mit Alkohol als Alkali getrennt werden, und von Narcotin mit Salzsäure. Dieses Fett soll eine ganz neue Säure sein, zusammengesetzt aus Kohlenstoff 72,39, Wasserstoff 11,82 und Sauerstoff 15,78 oder  $=C^6H^{12}O$ . Auch hier findet man nicht die Sättigungscapacität untersucht.

Fett im  
Opium.

Pelletier findet, daß das Cautschuck im Opium vollkommen die Eigenschaften des gewöhnlichen habe, nur sei es löslicher, und bestehe aus Kohlenstoff 87,89 und Wasserstoff 12,11, was nahe mit Faraday's Analyse vom gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Cautschuck übereinstimmt, nämlich 87,2C und 12,8H.

Cautschuck  
im Opium.

Pelletier \*) hat den rothen, harzartigen Körper analysirt, der den Farbstoff im Sandelholz ausmacht und den man Santalin genannt hat. Wird, nach seiner Bemerkung, Santalin in alkoholfreiem Aether aufgelöst, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Verdunsten im luftleeren Raum eine fast gelbe Masse hinterläßt, aber in der Luft einen rothen Rückstand giebt, woraus er schließt, daß der Farbstoff durch den Aether eine Desoxydation erleide. Er besteht aus:

Santalin.

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 193.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	75,03	16	75,36
Wasserstoff . . . . .	6,37	16	6,15
Sauerstoff . . . . .	18,60	3	18,48.

Er giebt dafür die Formel  $4(C^4H^4) + 3O$ ; aber  $C^{16}H^{16} + 3O$  ist einfacher.

Olivil.

Ferner hat er das Olivil analysirt \*), das er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	63,84	6	63,91
Wasserstoff . . . . .	8,06	9	7,85
Sauerstoff . . . . .	28,10	2	27,99.

Sarcocolin.

Der Vergleichung mit dem Vorhergehenden wegen hat Pelletier zugleich auch das Sarcocolin analysirt. Diese Substanz macht einen erhärteten Saft von *Poene mucronata* aus, der den Namen *Sarcocolla* erhalten hat. Zur Analyse wurde das Sarcocolin auf die Weise gereinigt, daß die *Sarcocolla* zuerst mit Aether, und darauf das Sarcocolin mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde, nach dessen Abdunstung es zurückblieb. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	57,15	13	57,39
Wasserstoff . . . . .	8,34	23	7,94
Sauerstoff . . . . .	34,51	6	34,65.

Piperin.

Ferner hat Pelletier das Piperin analysirt \*\*). Er fand Stickstoff darin. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	70,41	20	70,54
Wasserstoff . . . . .	6,80	24	6,91
Stickstoff . . . . .	4,51	1	4,08
Sauerstoff . . . . .	18,28	4	18,45.

Mit demselben Resultat ist das Piperin von Lie-

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 197.

\*\*) A. a. O. pag. 199.

big \*) analysirt worden, der nur den Wasserstoffgehalt etwas geringer fand. Sein Resultat ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . .	70,72	40	70,95
Wasserstoff . . . .	6,68	40	6,34
Stickstoff . . . .	4,09	2	4,10
Sauerstoff . . . .	18,51	8	18,61.

Pelletier macht aufmerksam, dafs das Piperin 1 Atom Stickstoff weniger und 1 Atom Sauerstoff mehr enthalte, als das Aricin. Liebig dagegen bemerkt, dafs es nach Abziehung von 2 Atomen Wasserstoff die Zusammensetzung des Narcotins habe.

Braconnot \*\*) hat gezeigt, dafs die Pflanzengallert oder das Pektin allgemein in Baumrinden, namentlich den gerbstoffhaltigen, enthalten sei \*\*\*). Aus dem zur Syrupsdicke abgedampften Decoct von Eichenrinde wird es beim Vermischen mit Alkohol niedergeschlagen. Es enthält kein Gummi, sondern wird von Kalkhydrat in gallertsäure Kalkerde verwandelt, wobei die Flüssigkeit nur Kalkerde aufgelöst enthält. Um mit Leichtigkeit zu untersuchen, ob ein Decoct Pektin enthält, vermischt es Braconnot zuerst mit ein wenig kaustischem Kali, so, dafs es alkalisch wird. Das Pektin wird dadurch in Gallertsäure verwandelt, und läfst sich dann als solche durch Salpetersäure niederschlagen. Pflanzensäuren fällen saure gallertsäure Salze, denen sie die Basis nicht zu entziehen vermögen. Dafs in den Rinden Pflanzengallert enthalten sei, ist nichts Neues. Schon längst habe ich ihre Gegenwart darin bei einer Ana-

Pektin.

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 443.

\*\*) A. a. O. L. 381.

\*\*\*) Vergl. Jahresber. 1833. pag. 205.

lyse der Tannennrinde nachgewiesen, wiewohl die Natur dieser Substanz damals nicht so bekannt war, wie sie es später durch Braconnot's Untersuchung geworden ist.

Struthiin und  
Saponin:

Bley \*) hat aus der Wurzel von *Gypsophila Struthium*, genannt *Radix Saponariae levanticae*, eine eigenthümliche Substanz ausgezogen, die er *Struthiin* nennt. Dasselbe wird auf folgende Art erhalten: Die zerstoßene Wurzel wird mittelst Aethers von Fett befreit, und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Diese Lösung wird im Wasserbade bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man nachher vorsichtig in der Luft abdampft; beim Erkalten setzt er dann das Struthiin in weissen Flokken ab, die wie geriebener Meerrettig aussehen, und nach dem Trocknen hellgelbe dünne Blätter bilden. Es ist ohne Geruch, hat einen süßlichen, schleimigen Geschmack, der hintennach scharf wird. Es ist nicht flüchtig; es ist entzündlich und verbrennt mit Flamme und brenzlichem Geruch. Von Wasser wird es vollständig aufgelöst und macht dasselbe, selbst in sehr geringer Menge, so schäumend wie eine Seifenauflösung. Für sich ist es sowohl in kaltem als in warmem absoluten Alkohol unlöslich, eben so in Aether. In wasserhaltigem Alkohol ist es etwas löslich. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zer-  
setzt; von Salzsäure nicht aufgelöst. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Jod, Kalkwasser, Sublimat, oxalsaurem Ammoniak, Bleizucker oder Galläpfelinfusion gefällt. Die Wurzel enthält  $\frac{4}{5}$  Procent davon.

Acht Monate später hat Bussy \*\*) eine Ana-

\*) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 1. 95.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 300.

lyse von derselben Wurzel publicirt, die weit weniger vollständig ausgeführt ist, als die von Bley. Er fand dabei dieselbe Substanz und nennt sie *Saponin*. Der letztere Name möchte vorzuziehen sein, wenn, wie zu vermuthen steht, diese Substanz mit der in der Saponaria enthaltenen, schon vorher Saponin genannten identisch ist. Zwischen Bley's und Bussy's Angaben findet sich die Verschiedenheit, daß Bussy zwar die Löslichkeit des Saponins in Alkohol mit dessen größerer Concentration vermindert findet, daß es aber doch, nach seiner Angabe, etwas in wasserfreiem Alkohol löslich sei. Bussy fand, daß von 1000 Saponin das Wasser die Eigenschaft zu schäumen erlange. Auch fand er, daß, wiewohl seine Lösung nicht ~~in~~ Bleizucker gefällt werde, dies doch mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall sei. Mit 4 Th. Salpetersäure von 1,33 wird, nach Bussy, 1 Th. Saponin wie Eiweiß coagulirt. Nachdem die mit Entwicklung von Stickoxydgas begleitete Einwirkung der Säure beendet war, wurde eine gelbe, spröde Substanz erhalten, die nach der Auflösung in Alkohol in Krystallen anschoß, welche kohlensaures Alkali mit Brausen zersetzte, unter Bildung einer rothen Lösung (ähnlich also derjenigen, in welche das Mekonin durch Salpetersäure verwandelt wird). Ferner wurden erhalten  $12\frac{1}{2}$  p. c. vom Gewicht des Saponins Schleimsäure, etwas Oxalsäure und eine gelbe, nicht krystallisirende Säure. Bussy analysirte das Saponin durch Verbrennung, und erhielt 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff, bemerkt aber, daß dieses Resultat nur als eine Approximation zu betrachten sei, da keine constante Sättigungscapacität zu finden gewesen sei.

Winkler \*) hat einige Versuche über das Si-

Sinapin.

\*) Buchner's Repert. XLI. 169. u. Pharm. Centralbl. III. 401.



napin oder Sulfosinapisin angestellt (vergl. Jahresb. 1833, p. 263.). Seine Bereitungs-Methode ist folgende: 4 Unzen weißer Senf werden durch Pressen vom Oel befreit, und die letzten Antheile desselben dann durch Aether ausgezogen. Letztere Behandlung kann jedoch aufgeschoben werden. Darauf wird der Senf mit 12 Unzen, 80 Proc. Alkohols so lange unter Umschütteln macerirt, als noch die Farbe der Lösung dunkler wird. Der Alkohol wird dann abfiltrirt, und der im Senf zurückbleibende Antheil ausgepresst. Die Flüssigkeit wird bis auf 4 Drachmen Rückstand abdestillirt; diesen behandelt man nun mit Aether, so lange dieser noch Oel auszieht. Darauf wird die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers vermischt, der noch darin enthaltene Alkohol und Aether abgedunstet, und die Flüssigkeit 8 bis 14 Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen; nach 4 Tagen beginnt die Krystallisation, die aber erst nach längerer Zeit beendigt ist. Die Krystalle werden abgeschieden, in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung durch Blutaugenkohle filtrirt. Sie läuft blafs gelblich hindurch und gibt schneeweisse Krystalle. Nach dem Krystallisiren enthält die Flüssigkeit wenig mehr aufgelöst. In Betreff des Uebrigen, was im Ganzen mit dem im vorigen Jahresbericht Angeführten übereinstimmt, verweise ich auf die Abhandlung. Winkler bemerkt, daß das Sinapin durch den geringsten alkalischen Einfluß gelbgrün werde, und darum als Reactionsmittel anwendbar sei \*). Indessen scheint es doch ein richtig bereitetes Lackmuspapier nicht zu übertreffen, da es z. B. von Morphin gelbgrün wird, nicht aber von Narcotin.

---

\*) Buchner's Repert. XLI. 206.

Thubœuf \*) hat in der Sarsaparille eine eigenthümliche, krystallisirende Substanz gefunden, die von Alkohol daraus ausgezogen wird. Von 10 Pfund Wurzel erhält man 3 Unzen und 1 Drachme. Sie bildet eine, blumenkoblähnliche Krystallisation, ist farblos und ohne Geschmack. Sie ist sowohl in Alkohol als Wasser löslich, und die letztere Auflösung schäumt wie Seifenwasser. Auf glühenden Kohlen entzündet sie sich und verbrennt mit Benzoëgeruch.

Neue Substanz in der Sarsaparillwurzel.

In dem Mutterkorn (*Secale cornutum*) hat Wiggers \*\*) eine eigene Substanz gefunden, in der er die medicinische Kraft vermuthet, und die er Ergotin nennt. Nachdem das Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, wird es mit Alkohol behandelt, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Das Ergotin bleibt alsdann in Gestalt eines rothbraunen Pulvers zurück. Beim Erwärmen hat es einen eignen Geruch, es schmilzt nicht, schmeckt aromatisch, aber unangenehm, scharf und bitter, ist völlig neutral, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, woraus es von Wasser in rothbraunen Flocken gefällt wird. Von Chlor wird es gebleicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und von Wasser wieder gefällt. Von kautischem Kali wird es aufgelöst, nicht von kohlen-saurem. Säuren schlagen es daraus nieder. Von Salpetersäure wird es zersetzt, wobei es weder Oxalsäure, noch Schleimsäure bildet.

Ergotin.

Alms \*\*\*) hat in *Variolaria amara* eine eigenthümliche krystallisirende Substanz entdeckt, welche

Picrolichenin.

\*) Journ. de Pharm. XVIII. 734.

\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 171.

\*\*\*) A. a. O. pag. 61.

die Ursache der Bitterkeit dieser Flechte ist, und die er daher *Picrolichenin* nennt. Man erhält es, wenn die Flechte mit rectificirtem Spiritus (die Stärke ist nicht angegeben) ausgekocht, die Lösung bis zu  $\frac{2}{3}$  abdestillirt und der Rückstand freiwillig verdunsten gelassen wird. Nach Verlauf einiger Wochen ist das Picrolichenin krystallisirt. Aus der dicken Mutterlauge scheidet man die Krystalle am besten, wenn sie mit einer schwachen Pottaschenlauge angerührt und dann von den Krystallen abgegossen wird, die man in Alkohol auflöst und umkrystallisirt. Es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, in der Luft unveränderlichen, stumpfen, 4seitigen, Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, hat keinen Geruch und einen äußerst bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,176. Es schmilzt einige Grade über  $+100^{\circ}$  und erstarrt wieder unverändert; es gibt bei der trocknen Destillation die gewöhnlichen Zersetzungsproducte, ohne Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und wird auch von heissem nur in geringer Menge aufgenommen, ohne dass es sich nachher beim Erkalten trübt. Von Alkohol wird es gelöst, und daraus durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Auch von Aether, so wie von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst. Es wird ferner von concentrirter Schwefelsäure und von Essigsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf. Es wird sowohl von Ammoniak als Kali (nicht kohlensaurem) aufgelöst, und zwar unter Zersetzung, indem die Flüssigkeit dabei zuerst weinroth und dann braun wird. Von Säuren wird es daraus in einem veränderten Zustand, ähnlich einem braunen Harz, niedergeschlagen. Hinsichtlich seiner Eigenschaft, von Alkali gefärbt und ver-

än-

ändert zu werden, gleicht es also dem Orcin und Erythrin. Alms gibt an, daß es sich in kleiner Dosis als ein sehr wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber gezeigt habe.

Der von Wilke gemachte Vorschlag, das Fuselöl aus dem Branntwein mit Milch wegzunehmen, ist von Meurer mit Erfolg ausgeführt worden \*). <sup>Gährungs-  
producte.  
Entfuselung  
des Alkohols.</sup> Zu 60 Maafs Branntwein schüttet man 1½ Maafs Milch und destillirt sogleich. Damit der Käse nicht auf dem Boden der Blase anbrenne, setzt man etwas Stroh oder grobes Kohlenpulver zu.

Liebig und Wöhler \*\*) haben dadurch Aether <sup>Fluorborgas  
und Alkohol.</sup> hervorgebracht, daß sie Fluorborgas in Alkohol leiteten, bis sich die Flüssigkeit in eine rauchende Gallert verwandelt hatte. Als ein kleiner Theil dieser Masse mit Kali gesättigt wurde, nahm sie einen eignen, angenehmen, vom Aether verschiedenen Geruch an, gab aber bei der Destillation nur Alkohol. Die übrige Masse gab bei der Destillation reinen Aether, wie bereits Desfosses gefunden hatte. Fluorkieselgas gab keinen Aether.

Mit der, Seite 226., beschriebenen Brenzweinsäure erhielt Gruner \*\*\*) auf folgende Art einen <sup>Brenzwein-  
säureäther.</sup> Aether: 4 Th. Alkohol von 0,833 und 2 Th. Brenzweinsäure wurden mit 1 Th. Salzsäure vermischt und bis zur Hälfte abdestillirt; der erkaltete braune Rückstand wurde mit Wasser vermischt, wodurch sich der Aether abschied, der gut mit Wasser gewaschen, mit Bleioxyd digerirt und umdestillirt ward. Auf diese Weise erhält man ihn als eine blafsgelbe, ölartige Flüssigkeit von eigenem Geruch und bitterem,

\*) Pharm. Centralblatt, III. 794.

\*\*) Poggend. Annalen, XXIV. 171.

\*\*\*) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 85.

brennendem Geschmack. Er verbrennt mit blaurother Farbe und Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. In Wasser ist er etwas löslich und wird davon allmählig zersetzt, so daß man wieder krystallisirte Säure daraus erhält. Von Alkohol wird er gelöst und von Wasser daraus gefällt. Kali zersetzt denselben in Säure und in Alkohol.

**Essigäther.**

Liebig \*) hat die Zusammensetzung des Essigäthers untersucht. Derselbe wurde durch Destillation von 16 Th. wasserfreiem Bleizucker, 5 Th. Schwefelsäure und  $4\frac{1}{2}$  Th. wasserfreiem Alkohol bereitet. Aus dem Destillat schied Wasser 6 Theile Aether. Um daraus den durch die Schwefelsäure möglicherweise gebildeten gewöhnlichen Aether zu entfernen, wurde der Essigäther bis zu  $+40^{\circ}$  erwärmt, womit der Aether ohne sonderlichen Verlust abdunstete, da der Essigäther erst bei  $+74^{\circ}$  kocht. Um denselben von Wasser und Alkohol zu befreien, wurden Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hineingelegt; nachdem sie auf der Oberfläche zerflossen waren, wurde der Aether abgegossen und frische Stücke Chlorcalcium hineingelegt. Auf diese Weise kann man, nach Liebig's Versuchen, solche Flüssigkeiten, in denen Chlorcalcium unlöslich ist, vollkommen vom Wasser befreien; aber bei dem Essigäther findet das Eigenthümliche statt, daß, sobald er völlig wasserfrei geworden ist, er eine nicht unbedeutende Menge Chlorcalcium auflöst, und in einem Augenblick erstarrt das Ganze zu einer weichen, krystallinischen Masse. Diefs hat darin seinen Grund, daß eine Verbindung von Chlorcalcium mit Aether, analog der Verbindung dieses Salzes mit Krystallwasser, in Krystallen anschießt, welche durch

---

\*) Annal. d. Pharm. V. 34.

Auspressen abgeschieden und in trockner Form erhalten werden können, aber schwer zu erhalten sind, da sie von der Luft-Feuchtigkeit sogleich zersetzt werden und der Aether frei wird. Tropft man ganz wenig Wasser in die erstarrte Masse; so bildet sich sogleich eine in Aether untersinkende Lösung von Chlorcalcium. Destillirt man diese krystallinische Masse, so geht der Aether rein und frei über, und das Chlorcalcium bleibt mit Beibehaltung der Krystallform zurück. — Der Essigäther, durch Verbrennung analysirt, gab: Kohlenstoff 54,47, Wasserstoff 9,67 und Sauerstoff 35,86, was das empirische Resultat  $C^8 H^{16} O^4$ , und das rationelle  $C^4 H^8 O^2 + C^2 H^6 O$  gibt, d. h. 1 Atom wasserfreie Essigsäure und 1 Atom Aether, wodurch also das von Dumas und Boullay angegebene Resultat (Jahresb. 1829, p. 289.) bestätigt wird.

Döbereiner \*) hat seine Untersuchungen über den Sauerstoffäther fortgesetzt und eine neue Bereitungsart desselben angegeben. Ueber eine flache Schaale, die Spiritus enthält; stellt man über die Oberfläche der Flüssigkeit einige Uhrgläser, die mit Wasser durchfeuchtetes schwarzes Platinpulver, enthalten, so wie es durch Reduction von schwefelsaurem Platinoxid mit Alkohol, oder so wie es auf die, p. 107., angegebene Weise erhalten wird, und stülpt über diese Vorrichtung eine große Glasglocke, die mit ihrem Rande in den Alkohol der Schaale zu stehen kommt, so daß das, was sich auf der inneren Fläche der Glocke condensirt, in den Alkohol herabfließen kann. Durch Einwirkung des Platins auf die mit Alkoholdämpfen erfüllte Luft, bildet sich Es-

Sauerstoff-  
äther oder  
Acetal.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 603. N. Jahrb. der Ch. u. Ph. IV. 466. Annalen der Pharm. V. 26.

sigsäure und eine eigene ätherartige Flüssigkeit, die sich beide in Alkohol condensiren. Wenn dieser stark sauer geworden ist, wird er über kohlensaures Kali destillirt, worauf gepulvertes Chlorcalcium aus dem Destillat eine bedeutende Portion jener Flüssigkeit abscheidet, die man nachher über Chlorcalcium rectificirt. Sie ist nun das, was Döbereiner Sauerstoffäther nennt. Er hat folgende Eigenschaften: er ist farblos und dünnflüssig wie Aether, schmeckt und riecht wie wasserfreier Spiritus nitrico-äthereus, hat 0,842 spec. Gewicht bei  $+21^{\circ}$ , und kocht bei  $+75^{\circ}$  Centigr. (scheint verschrieben zu sein für Reaumur). Er ist weder sauer noch basisch, vermischt sich mit Alkohol nach allen Verhältnissen, Wasser aber löst nur  $\frac{1}{6}$  seines Volumens davon auf. Von der Luft wird er, mit Hülfe des schwarzen Platinpulvers, in Essigsäure, und von concentrirter Schwefelsäure, so wie von kaustischem Kali, in ein gelbes, indifferentes, in Alkohol und Aether lösliches Salz verwandelt. Döbereiner erklärt, dieselbe Aetherart sei im unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, der aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein erhalten werde.

Duflös \*) und nachher Bley \*\*) geben an, dieselbe Flüssigkeit auf anderem Wege erhalten zu haben. Ein Gemische von 4 Th. Spiritus vini rectificatus, 4 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,24 wird in einem lose verschlossnen Gefäße mehrere Wochen lang stehen gelassen, dann zur Sättigung der Salpetersäure nach und nach in kleinen Antheilen mit neutralem weinsauren Kali versetzt, der flüchtigere Theil abdestillirt und über Chlorcalcium

\*) N. Journ.-d. Ch. u. Ph. IV. 468.

\*\*) Trommsdorff's Journ. XXV. 2. 79.

rectificirt. Bley erhielt jedoch auf diese Weise von 16 Unzen Alkohol von 0,87 nur  $\frac{1}{2}$  Unze dieser Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist von Liebig näher untersucht worden \*). Die angewandte Portion war von Döbereiner nach der zuerst angeführten Methode bereitet worden, und enthielt noch ein wenig Wasser und Alkohol, welche durch Chlorcalcium weggenommen wurden, das man allmählig zusetzte, bis es nicht mehr zerfloß, worauf die Flüssigkeit über Chlorcalcium rectificirt wurde. Sie hatte nun 0,823 spec. Gewicht bei  $+20^{\circ}$  und kochte bei  $+95^{\circ},2$ . Durch die Verbrennung ergab sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,917	59,77	59,17	8	59,72
Wasserstoff	11,222	11,58	11,29	18	10,97
Sauerstoff	28,861	28,65	29,64	3	29,31.

Das empirische Resultat ist  $C^8 H^{18} O^3$ , und das wahrscheinlichste rationelle scheint 1 At. Essigsäure und 3 At. Aether,  $= C^4 H^6 O^3 + 3 C^2 H^5 O$  zu sein, welche letztere Aufstellung doppelt so viel Atome enthält, als die empirische Formel. Liebig führt dabei eine, von mir in dem, p. 192., citirten Briefe vorgeschlagene Ansicht der Zusammensetzung dieses Körpers an, nach der er eine Verbindung wäre von 1 Atom Wasser mit 2 At. eines hypothetisch angenommenen, aus  $C^4 H^8 + O$  zusammengesetzten Körpers, den man Aetherinoxyd nennen könnte; allein diese Ansicht scheint mir gegenwärtig keine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, und die von Liebig aufgestellte Ansicht scheint mir um so mehr den Vorzug zu haben, da sich diese Flüssigkeit zum Es-

\*) Annalen der Pharm. V. 25.



sigäther wie z. B. basisch essigsaures Bleioxyd zum neutralen essigsauren Bleioxyd verhält. Essigsäure und Aether enthalten darin gleich viel Sauerstoff.

In Beziehung auf diese Zusammensetzung, und um an seinen Ursprung aus Essigsäure und Alkohol zu erinnern, schlägt Liebig für diesen Körper den Namen Acetal vor, und glaubt den Namen Sauerstoffäther, aus weiter unten anzuführenden Gründen, dem Holzspiritus beilegen zu müssen.

Die Flüssigkeit betreffend, für welche Döber-  
einer ursprünglich den Namen leichter Sauerstoff-  
äther angenommen hatte, der nämlich durch Destil-  
lation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braun-  
stein erhalten wird, so findet sie Liebig nur in so  
fern mit dem Acetal ähnlich, daß sie, wie dieses,  
mit Kali einen gelben, harzartigen Körper bildet, je-  
doch mit dem besonderen Unterschied, daß es vom  
leichten Sauerstoffäther sogleich, vom Alkohol aber  
nur unter Sauerstoff-Absorption, und dann nicht ge-  
bildet wird, wenn man die Luft abhält. Außerdem  
riechen beide verschieden, und der sogenannte leichte  
Sauerstoffäther reducirt sowohl für sich, als mit Am-  
moniak, Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, was  
das Acetal nicht thut. Wenn zwischen beiden eine  
Uebereinstimmung bestehe, so müsse sie, wie Lie-  
big glaubt, in einem vielleicht größeren Sauerstoff-  
gehalt des leichten Sauerstoffäthers gesucht werden,  
so daß mit diesem die Harzbildung ohne Zutritt der  
Luft vor sich gehen könne. Das Acetal wird übr-  
igens von Kali zersetzt, auch wenn der Zutritt der  
Luft abgehalten wird; es bildet sich essigsaures Kali  
von einem unangenehmen, seifenartigen Geruch, und  
aus der Flüssigkeit kann Aether abdestillirt werden,  
der aber ebenfalls einen anders modificirten Geruch  
als reiner Aether hat.

Bley \*) hat das Harz untersucht, welches sich bildet, wenn Kali auf den, nach der oben angeführten Weise gebildeten Sauerstoffäther einwirkt. Diese Aetherart wurde mit Brunnenwasser vermischt und dazu kaustisches Kali gesetzt, welches sogleich einen gelbgefärbten Niederschlag hervorbrachte. Mit dem Alkali-Zusatz wurde so lange fortgefahren, als noch Niederschlag entstand. Gesammelt, gewaschen und getrocknet, bildete derselbe ein mattes, erdiges, gelbes Pulver, ohne Geruch und von harzigem, erdigem Geschmack. Diese Pulverförmigkeit rührte jedoch von eingemengter Kalk- und Talkerde aus dem Brunnenwasser her, worin der Aether aufgelöst war. Mit Aether von diesen Erden ausgezogen und abgedampft, blieb das Harz als eine hellbraune, glänzende und spröde Masse zurück. Es ist leicht schmelzbar und entzündlich, und verbrennt mit Flamme. Von wasserfreiem Alkohol, besonders warmem, wird es leicht aufgelöst. Alkohol von 80 p. c. und darunter löst in der Kälte nichts und im Kochen nur sehr wenig auf. Von Aether wird es mit goldgelber Farbe aufgelöst. Terpenthinöl und Mandelöl nehmen in der Kälte nichts, in der Wärme wenig auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zerstört. Essigsäure und Salzsäure lösen in der Wärme etwas davon auf. In Alkalien ist es unlöslich.

Harz vom  
Sauerstoff-  
äther.

Liebig \*\*) hat den Holzgeist analysirt. Gewöhnlich ist er mit etwas brenzlichem Oel verunreinigt, welches schwer abzuscheiden ist. Liebig fand aber, daß der Holzgeist Chlorcalcium auflöse, und daß, wenn die Auflösung gesättigt werde, das Oel

Holzgeist.

\*) Trommsdorff's N. Journ. d. Pharm. XXV. 2. 79.

\*\*) Annal. d. Pharm. V. 32.

sich abscheide und dann abgenommen werden könne. Wird dann der Rückstand destillirt und das zuerst Uebergehende, welches noch ein wenig Oel enthält, besonders genommen, so ist das nachher Uebergehende reiner Holzgeist. So bereitet ist er farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, ätherartigem Geruche, beißendem, pfefferartigem Geschmack, von 0,804 spcc. Gew. bei  $+18^{\circ}$ , und hat seinen Siedepunkt bei  $+60^{\circ}$ . Er hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,747	54,753	2	54,005
Wasserstoff	10,753	11,111	5	10,668
Sauerstoff	34,500	34,136	1	36,327.

Das empirische Resultat ist  $C^2 H^5 O$ . Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit dem Aether fällt in die Augen, da der Aether, auf dieselbe Menge Sauerstoff, das Doppelatom desselben Radicals enthält. Das rationelle Resultat ist, also  $C^2 H^5 + O$ . Wenn der Aether die erste Oxydationsstufe dieses Radicals ist,  $= C^2 H^5 + O$ ; so ist, wie wir oben, p. 325., gesehen haben, der Holzgeist das zweite; zwischen diesen Formeln ist kein anderer Unterschied als wie z. B. zwischen Cu und Cn. Dieser Umstand, daß der Holzgeist Aether mit einem Atom Sauerstoff mehr ist, macht den Namen Sauerstoffäther für den Holzgeist passender als für das Acetal. Aber behalten wir vorläufig den Namen Holzgeist, bis eine allgemeine wissenschaftliche Nomenclatur aufgestellt werden kann, und der Name Sauerstoffäther möge für das durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure und Braunstein gebildete Product gelten. Vielleicht ist dieses  $\bar{A} + C^2 H^5 O$ , oder es ist Formial \*), statt Acetal.

\*) Von Acid. formicum und Alkohol.

Eine Arbeit von Pelouze,\*), die eigentlich Weinphosphorsäure. mehr in den Anfang von 1833 gehört, reiht sich so nahe an die gegenwärtigen Verhandlungen über die organische Zusammensetzung an, daß ich sie schon jetzt hier aufnehmen zu müssen glaube; sie betrifft die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure. Diese Säure wird, nach Pelouze, auf folgende Weise bereitet: 100 Gramm Alkohol von 95 p. c., und 100 Th. Phosphorsäure, so concentrirt, daß sie einen dicken Syrup bildet, werden mit einander vermischt, bis zu  $+80^{\circ}$  erhitzt, einige Minuten lang in dieser Temperatur gehalten und dann 24 Stunden lang für sich stehen gelassen. Alsdann wird das Gemische mit dem 7- bis 8fachen Volumen Wassers verdünnt, mit geschlämmtem kohlensauren Baryt gesättigt, zur Abscheidung des Alkohols gekocht, bis zu  $+70^{\circ}$  abgekühlt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein farbloses Salz, welches weinphosphorsaure-Baryterde ist. Dasselbe wird in Wasser aufgelöst und durch Schwefelsäure zersetzt. 100 Th. krystallisirtes Salz erfordern, um geradeauf zersetzt zu werden,  $25\frac{1}{3}$  Th. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Säure abgedampft, zuerst auf einer Sandkapelle, nachher im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält sie nicht concentrirter als bis zur Consistenz eines dicken Oels; sie concentrirt sich dann nicht weiter, zersetzt sich aber auch nicht wie die Weinschwefelsäure. Auch kann sie erhalten werden, wenn weinphosphorsaures Bleioxyd, ein in Wasser sehr schwerlösliches Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. — Die concentrirte Weinphosphorsäure ist scharf sauer und nach allen Verhältnissen

\*) Journ. de Chimie med. IX. 129.

in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre verdünnte Auflösung in Wasser läßt sich kochen; die concentrirte wird zersetzt, indem sich zuerst ein Gemische von Alkohol und Aether, und darauf Kohlenwasserstoffgas und Weinöl entwickeln, und die Säure von Kohle geschwärzt wird. Aus einer so concentrirten Lösung, daß sie zersetzt zu werden anfängt, erhält man zuweilen kleine glänzende Krystalle, die Weinphosphorsäure zu sein scheinen. Eine Verschiedenheit dieser Säure, nach den ungleichen isomerischen Modificationen der zu ihrer Bereitung angewandten Phosphorsäure, konnte nicht entdeckt werden. Sie fällt stets das Eiweiß. Die Weinphosphorsäure bildet sich fast gleich leicht und in gleicher Menge in der Kälte wie im Kochen, und von 4 Th. Phosphorsäure wurde nur 1 Th. in Weinphosphorsäure verwandelt erhalten. Dies beruht jedoch wahrscheinlich darauf, daß Pelouze eine zu wasserhaltige Säure und keinen wasserfreien Alkohol anwandte. Wenn das spec. Gewicht der Phosphorsäure 1,2 ist, so kann keine Weinphosphorsäure hervorgebracht werden.

Die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure ist so beschaffen, daß sich 1 Atom Phosphorsäure mit 2 At. Alkohol verbunden hat,  $= 2(\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}) + \text{P}$ , also in demselben Verhältniß, wie andere Oxyde in ihren neutralen Verbindungen, wobei sich der Sauerstoff im Alkohol verhält zum Sauerstoff der Phosphorsäure  $= 2:5$ . Wenn sich aber die Säure mit Basen zu neutralen Salzen verbindet, so bleibt der Alkohol in der Verbindung, woraus es klar ist, daß er als ein integrierender Theil der Säure, und nicht als ein damit verbundener basischer Körper betrachtet werden kann. Die weinphosphorsauren Salze vertragen eine ziemlich hohe Temperatur, ehe die

Hitze auf die Zusammensetzung des Alkohols zu wirken anfängt. Er verflüchtigt sich nicht daraus, sondern er wird in seiner Zusammensetzung zerstört, und es bleibt ein neutrales phosphorsaures Salz zurück. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Weinphosphorsäure von der Weinschwefelsäure, indem darin die Schwefelsäure eine nur halb so große Sättigungscapacität hat, als wenn sie ohne Alkohol ist. Die Formel für die neutralen weinphosphorsauren Salze ist  $\text{R}^2 + (\ddot{\text{P}} + 2\text{CH}^3\text{O})$ . Sie lassen sich mit Leichtigkeit mittelst der weinphosphorsauren Baryterde durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen darstellen. Das *Kali-* und das *Natron-Salz* sind so leichtlöslich, daß sie nur schwer richtig krystallisirt zu erhalten sind, und schmelzen in ihrem Krystallwasser. Das *Barytsalz* krystallisirt in farblosen, 6seitigen Tafeln, ist geruchlos und schneckt wie die Barytsalze. Seine Löslichkeit in Wasser ist am größten bei  $+40^\circ$ , wo 100 Theile Wasser 9,36 Th. Salz aufnehmen. Seine ungleiche Löslichkeit bei ungleichen Temperaturen ist folgende, wobei 100 Th. Wasser angenommen sind:

Temp.	$0^\circ$	$5^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$55^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$
Salz	3,40	3,80	6,72	9,36	7,96	8,87	8,08	4,49	2,80.

Daraus folgt, daß, wenn eine bei  $+40^\circ$  gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt wird, der größte Theil des Salzes niederfällt, und dieses enthält dann dieselbe Quantität Krystallwasser, wie das bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisirte Salz. Diese Quantität ist 30,575 Procent oder 12 Atome  $= \text{Ba}^2 + (\ddot{\text{P}} + \text{CH}^3\text{O}) + 12\text{H}$ . In der Luft verwittert das Salz und bekommt ein perlmutterartiges Ansehen; jedoch geht nicht der ganze Gehalt an Krystallwasser ohne Hülfe der Wärme weg. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Es verträgt fast Glüh-

hitze, ehe es zerstört wird. Dadurch konnte seine Zusammensetzung mit vieler Sicherheit bestimmt werden. Nach der Analyse bestand das wasserfreie Salz aus 82,8 phosphorsaurem Baryt, 9,166 Kohlenstoff, 2,266 Wasserstoff und 5,768 Sauerstoff, was die relativen Verhältnisse ausmacht, worin die Bestandtheile im Alkohol enthalten sind. Das *Strontianerdesalz* krystallisirt schwer. Es ist in lauem Wasser löslicher als in kochendheißem. Das *Kalksalz* ist so schwerlöslich, daß es sich niederschlägt, und zwar in besonders glänzenden Schuppen. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Silbersalz* gleicht im Ansehen und in der Schwerlöslichkeit dem Kalksalz, und enthält Krystallwasser. Das *Bleioxydsalz* ist das unlöslichste von allen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Auch dieses Salz wurde analysirt und mit demselben Resultat.

Weinschwefelsäure.

Magnus \*) hat in der weinschwefelsauren Baryterde 1 Atom Krystallwasser gefunden, welches von Liebig und Wöhler bei ihrer Analyse (Jahresb. 1833, p. 285.) übersehen worden ist; es macht 4,2 p. c. vom Gewicht des Salzes aus. Durch vorsichtiges Erhitzen kann es vom Salze abgeschieden werden, jedoch ist es schwer, die letzte Portion zu entfernen, ohne eine anfangende Zersetzung des wasserfreien Salzes zu veranlassen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes kann also durch  $Ba + (\overset{\cdot\cdot\cdot}{S} + 2CH^3O) + H$  ausgedrückt werden \*\*).

\*) Poggend. Annalen, XXVI. 370.

\*\*) Ich habe hier und in den folgenden Formeln 2 Atome Schwefelsäure mit  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$  ausgedrückt, aus dem Grunde, weil, da die Phosphorsäure in der Weinphosphorsäure dieselbe Menge Basis sättigt wie in der freien Säure, das verminderte Sättigungsvermögen der Schwefelsäure nicht von der Gegenwart

Magnus hat gezeigt, daß concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure ( $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ); wenn man sie mit einer hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols vermischt, halb in Weinschwefelsäure,  $\ddot{\text{S}} + \text{CH}^3\text{O}$ , und halb in  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$  verwandelt wird, so daß also die letztere Hälfte das Wasser der ersteren aufgenommen hat.

Magnus hat dabei noch eine andere Säure entdeckt, die entsteht, wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in künstlich abgekühlten Alkohol leitet. Man setzt die Operation so lange fort, bis der Alkohol in ein gelbes, öliges Liquidum verwandelt ist. Kommt etwas zu viel Schwefelsäure hinzu, so krystallisirt sie auf dem Boden dieser Flüssigkeit, und wird bei Zusatz von etwas Alkohol wieder aufgenommen. Bei dieser Einwirkung der Säure auf den Alkohol entsteht keine Gasentwicklung. Die erhaltene Flüssigkeit läßt sich nun mit Wasser vermischen, ohne daß eine bemerkliche Erwärmung entsteht. Durch Versuche hat Magnus erwiesen, daß in diesem Falle  $\frac{3}{4}$  der Schwefelsäure in eine neue Weinschwefelsäure, die aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether besteht, und  $\frac{1}{4}$  in wasserhaltige Schwefelsäure,  $\text{H}^3\ddot{\text{S}}^2$ , verwandelt werden. — Die neue Säure ist in ihren Eigenschaften von der Weinschwefelsäure verschieden. Wird die saure Flüssigkeit mit Baryterde gesättigt, so schlägt sich das letzt-erwähnte  $\frac{1}{4}$  der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde nieder, während die neue Säure mit der Erde ein lösliches Salz bildet, welches dadurch von der weinschwefelsauren Baryterde unterschieden ist, daß

Ethionsäure.  
Aetherschwefelsäure.

---

des Alkohols, sondern von einer solchen Construction seines Atoms abhängt, daß es 2 Atome Schwefel und 6 At. Sauerstoff enthält.



es nicht krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist. Bei höherer Temperatur gibt es kein Weinöl, sondern viel Schwefelsäure von einem eignen brenzlichen Geruch. Bei der Analyse dieses neutralen Salzes ergab es sich, daß es, gleich dem weinschwefelsauren, nur halb so viel Basis enthielt, als die Schwefelsäure darin für sich hätte sättigen können. Nach Verbrennungsversuchen war das Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Baryt . . . . .	40,282	1	39,421
Schwefelsäure . . .	42,162	2	41,292
Kohlenstoff . . . .	11,438	4	12,596
Wasserstoff . . . .	2,469	10	2,571
Sauerstoff . . . . .	4,784	1	4,120,

was einen Gehalt von 1 Atom Aether in diesem Salz anzeigt, nach der Formel  $\text{Ba} + (\text{S} + \text{C}^2\text{H}^5\text{O})$ , woraus also folgt, daß diese Säure aus 1 Atom Aether und 2 Atomen Schwefelsäure besteht. Bei dieser Analyse ist indessen zu bemerken, daß sie 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben hat. Dieses hätte näher gebracht werden können, wenn anders die Formel richtig gefunden ist. Man kann jedoch zur Bestärkung derselben anführen, daß bei der Analyse eines anderen, weiter unten anzuführenden Salzes, der Kohlenstoffgehalt richtig ausgefallen ist.

Für diese Säure hat Magnus den Namen *Aetherschwefelsäure* oder *Ethionsäure* vorgeschlagen. Der erstere, wiewohl etwas länger, scheint mir der consequenteste zu sein. Wird das Barytsalz dieser Säure gekocht, so wird es, unter Fällung von schwefelsaurem Baryt, leicht in ein anderes Salz zersetzt, und noch leichter zersetzt sich die Säure, so wie sie nach Ausfällung der Baryterde mit Schwefelsäure erhalten wird. Magnus konnte dabei nicht

bemerken, daß sich Alkohol oder Aether, oder ein anderer vom Aether gebildeter Körper verflüchtigte, und konnte nicht ermitteln, was aus dem von der Schwefelsäure geschiedenen Aether wurde. Wird die Säure dann mit Baryterde gesättigt, so erhält man schwefelsaure Baryterde und in der Lösung ein Salz, welches nach dem Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Dieses Salz widersteht der Zersetzung durch Wärme mit vieler Kraft. Es verträgt, ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust,  $+200^{\circ}$  Temperatur. Wird es noch weiter erhitzt, so entwickelt es eine Flüssigkeit, die Magnus nicht weiter untersucht hat, die er aber, wenigstens hinsichtlich des Geruchs, mit Zeise's Xantogenöl vergleicht, und dabei verkohlt es sich und bläht sich so auf, daß selbst geringe Mengen davon hoch aus dem Tiegel übersteigen. Mit chlorsaurem Kali und mit Salpeter verpufft es, und dieß liefs sich nicht durch einen gröfseren Zusatz von kohlensaurem Natron verhindern. Dadurch entstand einige Schwierigkeit für die Bestimmung des Schwefelsäure-Gehalts. Dieses Salz ist in einiger Menge in concentrirtem Alkohol löslich, und kann dadurch sehr wohl von anhängenden Theilen des vorhergehenden gereinigt werden. Ungeachtet der Schwierigkeit, den brennbaren Bestandtheil in dieser Verbindung auf eine solche Weise zu zerstören, daß sich die Schwefelsäure-Menge ohne Verlust bestimmen läfst, so glaubt doch Magnus gefunden zu haben, daß die Schwefelsäure darin nur halb so viel Basis, als in ihrem freien Zustande sättigt. Die Analyse gab: Baryt 39,677, Schwefelsäure 41,558, Kohlenstoff 12,830, Wasserstoff 2,623, Sauerstoff 4,216, was genau mit der oben angeführten Berechnung übereinstimmt. Dieses Salz hat also mit dem vorhergehenden vollkommen gleiche Zusam-

mensetzung, und enthält eine gleich zusammengesetzte Säure, die von der ersteren eine isomerische Modification sein muß, für die Magnus den Namen *Isoethionsäure* vorschlägt. Im Zusammenhang hiermit schlägt er vor, die Weinschwefelsäure *Althionsäure*, und die Aetherschwefelsäure, wie schon erwähnt, *Ethionsäure* zu nennen. — Magnus versuchte auch, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Aether zu leiten. Sie vereinigen sich nach allen Verhältnissen. Es bildet sich dabei Aetherschwefelsäure, aber auch viel schwefelsaures Aetherin oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, wovon sich mit Alkohol nichts bildet. Das letztere wird durch Wasser niedergeschlagen.

Untersuchungen über diese Säure in abgeschiedener Form, so wie über ihre übrigen Salze, hat er nicht mitgetheilt. Das Resultat der weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand ist von so hohem theoretischen Interesse, daß wir hoffen dürfen, er werde auf ihre Mittheilung nicht lange warten lassen.

Weinchlor-  
wasserstoff-  
säure.

Ein sehr interessanter Gegenstand derselben Art ist von Hayes \*) zur Sprache gebracht worden. Derselbe leitete Chlorgas in Alkohol, schlug den Aether mit Wasser nieder, sättigte die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, destillirte den zurückbleibenden Alkohol und Aether ab, filtrirte die Lösung des Kalksalzes und dampfte ab. Indem sich die Flüssigkeit concentrirte, bildete sich auf der Oberfläche derselben eine Salzkruste, die, so oft sie sich bildete, von Neuem abgenommen wurde, und zuletzt wurde die concentrirte Flüssigkeit erkalten gelassen.

Da-

\*) N. Journ. der Ch. und Ph. V. 361. Aus Silliman's Journ. XXII. 141.

Dabei schoss ein anderes Salz in nadelförmigen Krystallen an. Durch Umkrystallisiren können beide Salze gereinigt werden.

Das erstere, als Salzkruste abgesetzte, bildet nach dem Wiederauflösen und Umkrystallisiren rechtwinklige, tafelförmige, oft strahlenförmig gruppirte Krystalle. Es ist gelb und perlmutterglänzend. Bei  $+100^{\circ}$  verliert es nichts an Gewicht; zwischen  $+150^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  wird es braun und gibt einen weissen Dampf, indem es schmilzt, und zuletzt bleibt mit Kohle gemengtes Chlorcalcium zurück. Dieses Salz krystallisirt nur während der Abdampfung. Seine in der Wärme gesättigte Lösung, sowohl die in Wasser, als die in Alkohol, setzt beim Erkalten nichts ab. Die Lösung fällt Silber-, Blei- und Kupfersalze. Quecksilberoxydulsalze geben einen Niederschlag, der sich jedoch bei Zugießung von mehr Wasser auflöst.

Das andere Salz krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit pyramidalen Zuspitzungen, hat ebenen Querbruch, ist farblos, durchsichtig, in der Luft unveränderlich. In der Wärme verwittert es zu Pulver, und wird von höherer Temperatur zersetzt, indem es sich verkohlt und ein Gemenge von Chlorcalcium und kohlensaurer Kalkerde zurückläßt. In Wasser ist es leichtlöslich, schwerer löslich in Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Auflösung. Die Auflösung gibt in salpetersaurem Silber einen starken, weissen, käsigen Niederschlag, keinen dagegen in salpetersaurem Bleioxyd, selbst wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt sie einen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich in Wasser auflöst. Mit Kupfer- und Baryt-Salzen entsteht kein Niederschlag.

Man erhält dieselben Salze, wenn chlorigsaure Kalkerde (Chlorkalk), mit dem gleichen Gewicht Alkohol angerührt, abgekühlt und 30 Stunden stehen gelassen wird. Das Ganze ist alsdann in eine consistente Masse verwandelt, die mit einem gleichen Volumen warmen Wassers ausgezogen wird. Hayes nennt das erstere dieser Salze Chlorovinate, und das letztere Chlorovinite of lime. Die versprochene Fortsetzung dieser Versuche ist noch nicht erschienen. Es ist aber leicht einzusehen, wie viel Stoff zur näheren Entwicklung der im Vorhergehenden abgehandelten theoretischen Fragen in der Existenz dieser Verbindungen, die so leicht zu analysiren sein müßten, liegen könnte.

Brom und  
Alkohol.

Löwig \*) hat eine Arbeit über die Wirkung des Broms auf Alkohol mitgetheilt, aus der hervorgeht, daß diese Wirkung ganz analog ist mit der des Chlors, so wie sie von Liebig beschrieben worden ist (Jahresb. 1833, p. 294.). Das Brom wirkt sehr heftig auf den wasserfreien Alkohol, und das Gemische geräth dabei in's Kochen. Werden die dabei entstehenden flüchtigen Producte durch drei mit einander communicirende Flaschen geleitet, wovon die erste leer ist, die zweite Wasser, und die dritte kaustisches Kali enthält, so bekommt man in den beiden letzten fast nur Bromwasserstoffsäure. Löwig nahm zu 1 Th. wasserfreiem Alkohol  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Th. Brom, welches allmählig zugesetzt wurde; wenn ein neuer Zusatz kein Kochen mehr verursachte, wurde das übrige auf einmal zugesetzt und die Masse bis zu  $\frac{1}{8}$  Rückstand abdestillirt. In dem Destillationsgefäß blieb dann eine ölarartige Flüssigkeit, welche sich nach einigen Tagen in zwei Schich-

\*) Annalen der Pharm. III. 288.

ten trennte. Die obere davon war Bromal, analog Liebig's Chloral, die untere schwerer Bromäther, beide verunreinigt durch Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure. In der ersten, anfänglich leeren Flasche hatten sich ebenfalls zwei Flüssigkeits-Schichten angesammelt. Die obere war Bromal, die untere Bromwasserstoffäther. In seinem rohen Zustand war dieser von aufgelöstem Brom röthlich gefärbt, konnte aber durch kaustisches Kali und selbst durch Wasser entfärbt werden. Nach einigen Tagen setzte er alsdann einen weissen, festen Körper ab, von welchem nach der Destillation des Aethers noch etwas mehr zurückblieb. Dieser feste Körper ist ein Bromkohlenstoff. Der destillirte Aether hat einen angenehmen, süssen, etwas brennenden und lange anhaltenden Geschmack, und einen durchdringenden, ätherartigen Geruch. Er läst sich schwer entzünden und verbrennt mit einer grünen Flamme und dem Geruch nach Bromwasserstoffsäure. In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, wird er in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Sein spec. Gewicht ist 1,40. Er löst sich nur unbedeutend in Wasser auf, vermischt sich aber mit Alkohol und gewöhnlichem Aether nach allen Verhältnissen.

Vom schweren Bromäther wird das Bromal auf dieselbe Weise, wie das Chloral, durch Schwefelsäure befreit. Es ist eine ölige, wasserklare Flüssigkeit, die auf Papier einen verschwindenden Fettflecken macht. Sein spec. Gew. ist 3,34. Sein Siedepunkt liegt über  $+100^{\circ}$ . Es destillirt unverändert über. Es hat einen eignen, zum Thränen reizenden Geruch, einen scharfen, brennenden und anhaltenden Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, und ist völlig neutral. Es löst Phos-

phor und Schwefel auf, verbindet sich mit Brom, wird von Chlor und von rauchender Salpetersäure, aber nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von den Basen wird es leicht zersetzt, aber nur unter Mitwirkung des Wassers, gerade so wie das Chloral, in Bromür, ameisensaures Salz und einen eignen Bromkohlenstoff,  $C^2 Br^5$ . Es besteht aus Brom 84,54, Kohlenstoff 9,71 und Sauerstoff 5,75  $= C^9 Br^{12} O^4$ , hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Chloral. Welche rationelle Formel dieser Art von Verbindungen zukomme, ist gegenwärtig schwer einzusehen.

Mit Wasser kann es sich zu einem krystallisirten Körper verbinden. Wird es mit etwas Wasser vermischt 8 bis 10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man schöne grofse Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Denselben Körper erhält man, wenn man Bromal neben ein Gefäß mit Wasser unter eine Glocke stellt. Es verwandelt sich dabei zuletzt gänzlich in Krystalle. Diese sind so leicht schmelzbar, daß sie schon von der Wärme der Hand flüssig werden. Sie enthalten unverändertes Bromal, nach dem sie schmecken und riechen. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihnen das Wasser und scheidet das Bromal ab. Sie bestehen aus 1 Atom Bromal und 1 Atom Wasser. Mit mehr Wasser scheinen sie sich nicht verbinden zu können. Etwas Analoges mit der durch Wasser bewirkten Veränderung des Chlorals hat Löwig nicht angeführt.

Bromkohlen-  
stoff.

Der Bromkohlenstoff, der durch Zersetzung des Bromals mit einer wasserhaltigen Basis entsteht, wird davon abdestillirt und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um ihn wasserfrei zu erhalten. Er ist eine aromatisch und angenehm riechende, süß schmeckende Flüssigkeit von 2,10 spec. Gewicht. In Wasser ist er wenig löslich, welches jedoch sei-

nen Geruch und Geschmack annimmt. Löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Entzündlich; nicht zersetzbar durch Kalium, welches sich jedoch in seinem Dampf entzündet und verbrennt, unter Abscheidung von Kohle. Sein Dampf wird durch glühende Metalle und Metalloxyde zersetzt. Er besteht aus 34,04 Brom und 5,86 Kohlenstoff  $=C^2Br^5$ .

Die neue Methode, eine so beschleunigte Essig-  
 Producte der  
 Essiggäh-  
 rung.  
 riggährung zu bewirken, daß eine gehörig gemischte spirituöse Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden in Essig verwandelt wird, welche Methode lange ein Geheimniß war, welches der Erfinder und Verbesserer an Fabrikanten verkaufte, ist nun bekannt gemacht worden \*). Sie besteht darin, daß die Flüssigkeit, die mit einer zur Essiggährung disponirenden Substanz, aus Kartoffeln oder Erdäpfeln, versetzt ist, langsam über Hobelspähne fließen gelassen wird, die sich in einem großen Gefäße, einem Fasse, befinden, worin gleichzeitig Luftwechsel statt finden kann. Die Flüssigkeit, indem sie gleichförmig über die Oberfläche der Hobelspähne verbreitet wird, wird dadurch gänzlich in Oberfläche verwandelt, und oxydirt sich auf Kosten der Luft mit einer solchen Schnelligkeit, daß die Temperatur in dem Apparat bis auf  $+34^{\circ}$  à  $36^{\circ}$  steigt, wobei es jedoch eine Bedingung ist, daß auch die Temperatur der umgebenden Luft höher als die gewöhnliche sei. Während oben in das Gefäß ein Strahl der spirituösen Flüssigkeit auf die Hobelspähne läuft, fließt unten beständig fertiger Essig ab.

Hr. Pasch hat von der schwedischen Regierung

---

\*) Wagenmann in Poggendorff's Annal. XXIV. 549, und vollständiger in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, I. 433.



ein ausschließliches Privilegium auf eine von ihm erfundene Methode, aus den Producten der Holz-Destillation reinen Essig zu bereiten, erhalten. Diese Methode übertrifft alle anderen bis jetzt versuchten an Leichtigkeit der Ausführung und vollkommener Reinheit des Products. Sie ist eigentlich ein technischer Gegenstand und gehört in Hrn. Pascals technologischen Jahresbericht.

#### Essiggeist.

Dumas \*) hat, auf Veranlassung der im vorigen Jahresbericht, p. 304., angeführten Analyse von Liebig, den Essiggeist einer neuen Analyse unterworfen, und findet ihn nun ganz so zusammengesetzt wie Liebig. Er fand, daß verwitterte essigsaure Baryterde,  $\text{BaA} + \text{H}$ , der trocknen Destillation unterworfen, 72,2 kohlensaure Baryterde, 1,2 Kohle, 18,7 Essiggeist, 6,6 Wasser und 1,7 Gase (nebst Verlust) gibt. In völlig reinem Zustand in Gas verwandelt, hat dieser Essiggeist 2,9989 bis 3,006 spec. Gewicht, was mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt. Dumas bemerkt, daß der Essiggeist, dessen Zusammensetzung mit  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$  ausgedrückt wird, Essigsäure sei, von der 1 Atom Kohlensäure weggegangen ist  $= \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3 - \text{CO}^2$ , woraus also seine Bildung aus essigsauren Salzen, deren Basis kohlensauer zurückbleibt, leicht zu verstehen sei. Eine andere rationelle Formel für diesen Körper, als  $\text{C}^3\text{H}^6 + \text{O}$ , läßt sich noch nicht mit Wahrscheinlichkeit vorschlagen.

#### Nancysäure.

Braconnot \*\*) hat die saure Flüssigkeit untersucht, in welcher die französischen Gerber die Häute schwellen und die sie Jusée nennen. Sie wird erhalten, indem die vom Gerbstoff extrahierte Rinde,

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 208.

\*\*) A. a. O. L. 376.

mit Wasser angerührt, einige Zeit lang liegen bleibt. Sie ist eine braune Flüssigkeit, zuweilen so sauer wie Essig. Bei der Destillation gibt sie verdünnte Essigsäure, und aus dem zur Syrupconsistenz eingedampften Rückstand krystallisirte ein Salz, welches den größten Theil der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Salze ausmachte. Dieses Salz besteht hauptsächlich aus nancysaurer Kalkerde, gemengt mit etwas Talkerdesalz derselben Säure. Bracconnot gibt einige Vorschriften, wie man aus der Jusée die Säure ausziehen und reinigen soll; und führt ferner an, daß bei der trocknen Destillation aus der Nancysäure eine andere Säure entsteht, welche krystallisirbar ist und andere Salze gibt, als die Nancysäure.

In der mineralogischen Abtheilung habe ich erwähnt, daß ich in dem Wasser der Porla-Quelle in Ostgothland zwei Körper organischen Ursprungs, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure (*Acid. crenicum* und *apocrenicum* von *χρηνη* Quelle) genannt, gefunden habe. Ich werde hier in der Kürze einige Worte über ihre Darstellung und Eigenschaften angeben. Der Ocker, welcher aus dem Porlawasser niederfällt \*), wird im Kochen mit kaustischem Kali behandelt, bis er seine ursprüngliche, fein vertheilte Beschaffenheit in das flockige Ansehen des frisch gefällten Eisenoxydhydrats umgeändert hat. Man filtrirt nun und wäscht das Eisenoxyd aus. Es hält jedoch noch eine Portion Quellsäure zurück, die sich nicht vollständig mit Alkali ausziehen läßt. Die ablaufende Flüssigkeit ist dunkelbraun. Sie wird mit Essigsäure gesättigt, die man in geringem Ueberschuß

Quellsäure u.  
Quellsatz-  
säure.

---

\*) Auch in den Ockern aus anderem Wasser habe ich diese Säuren gefunden.

zusetzt, und diese Flüssigkeit nun mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt, so lange der sich bildende Niederschlag braun ist oder es nach wenigen Augenblicken wird. Derselbe ist quellsaures Kupferoxyd, welches in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Die Lösung wird filtrirt, mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt und ferner mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, wobei sich ein grauweißer, in's Grüne ziehender Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd bildet. Nachdem man einen Ueberschuß des Fällungsmittels zugesetzt hat und das Gemische bei  $+60^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  einige Stunden lang digerirt, setzt sich noch mehr quellsaures Kupferoxyd ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dabei nehme man so wenig Wasser wie möglich, weil, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, man eine braune Masse erhält, die durch das Filtrum geht und sich auch für sich nicht klärt, wenn sie nicht abgedampft wird, wodurch aber alsdann die Auflösung kupferhaltig wird. Die abfiltrirte Säure ist dunkelgelb. Sie wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher ein quellsaures Salz, gewöhnlich von Kalkerde, ungelöst läßt, und die Alkohollösung wieder im leeren Raum abgedampft. Hierbei bleibt eine braune, firnißartige, harte Masse zurück. Die braune Farbe ist jedoch nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer Portion Quellsatzsäure, die theils ursprünglich eingemengt war, theils sich durch Einfluß der Luft aus der Quellsäure gebildet hat. Um dieselbe wegzunehmen, wird die Säure in Wasser gelöst, und zu dieser Auflösung in kleinen Antheilen nach einander essigsaures Bleioxyd gesetzt, so lange der anfänglich weiße Niederschlag nach einer Weile braungelb wird. Wenn

dies nicht mehr geschieht, wird die Flüssigkeit abfiltrirt und die Quellsäure mit basischem essigsauren Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag ist weiß, mit einem schwachen Stich in's Gelbe. Er wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Säure, die nun kaum gelblich gefärbt ist, im luftleeren Raum abgedampft. Es bleibt eine anfänglich harte, durchsichtige, schwach gelbe, nicht im Geringsten krystallinische Masse zurück, die später weiter austrocknet und in allen Richtungen zerspringt, so daß sie undurchsichtig wird und wie krystallisirt, zugleich aber auch viel gelber aussieht. Dies ist der reinste Zustand, in dem ich die Quellsäure erhalten habe. Sie hat keinen Geruch, der nicht einem Rückstand von Alkohol zugeschrieben werden könnte; ihr Geschmack ist bei der ersten Berührung mit der Zunge deutlich sauer, hintennach aber rein zusammenziehend; sie röthet stark Lackmuspapier, löst sich leicht sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol, wird allmählig beim Zutritt der Luft zersetzt, indem sie sich dunkel färbt und nun Quellsatzsäure enthält. Ihre Lösung in Wasser schmeckt nicht sauer, sondern bloß zusammenziehend, röthet aber stark Lackmuspapier.

Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie völlig neutrale Salze, die zu braunen, extractartigen Massen, ohne die geringsten Spuren von Krystallisation, eintrocknen. Das Ammoniaksalz wird dabei sauer und röthet dann Lackmuspapier. Diese Salze sind in wasserfreiem Alkohol völlig unlöslich, und nur etwas löslich in wasserhaltigem. Das Kali- und Natronsalz geben bei der trocknen Destillation eine alkalische Flüssigkeit, die kohlen-saures Ammopiak enthält, woraus also hervorgeht, daß diese Säure Stickstoff enthält. Die alkalischen Salze werden selbst

schon während der Sättigung Junkler, so daß die Lösung braun wird. Man kann sie indessen einigermaßen farblos erhalten, wenn zu einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol eine Lösung von Quellsäure in Alkohol gemischt wird, wobei sich das Salz in weissen, etwas gelblichen, in der Luft dunkler werdenden Flocken niederschlägt. Auch durch Thonerdehydrat, womit man das Salz digerirt, kann die braune Farbe weggenommen werden. Die quellsauren Salze mit den alkalischen Erden sind in Wasser löslich, jedoch nur schwerlöslich. Sie bilden nach dem Abdampfen eine firnissartige Masse. Die Quellsäure fällt das essigsaure Bleioxyd mit weisser oder weißgelber Farbe, das essigsaure Kupferoxyd mit grünlichweisser Farbe. Mit Eisenoxyd gibt sie ein lösliches Salz, fällt aber das Eisenoxyd, selbst aus dessen neutralem schwefelsauren Salz. Der Niederschlag ist weiss, in's Graurothe, und löslich in kaustischem Ammoniak.

Die *Quellsatzsäure* wird, unter denselben Vorsichtsmaafsregeln, mittelst Schwefelwasserstoffgas aus dem quellsatzsauren Kupferoxyd erhalten. Sie hat eine braune Farbe, schmeckt adstringirend und nicht sauer, röthet aber Lackmus. Sie verbindet sich mit Quellsäure und ist dann viel löslicher. Aus dieser mit Alkali gesättigten Verbindung kann die Quellsatzsäure vollkommen durch Digestion mit Thonerdehydrat gefällt werden, so daß die Flüssigkeit dann nur quellsaures Alkali enthält und die Lösung nur gelb bleibt. Die Quellsatzsäure ist in reinem Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich, wiewohl erst nach längerer Einwirkung. In beiden ist sie aber schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure und durch Salmiak gefällt. Sie bildet dann dunkelbraune Flocken, die sich beim

Auswaschen wieder auflösen. Mit den Alkalien gibt sie schwarze, neutrale Salze, die einem eingetrockneten Pflanzenextract gleichen und in Alkohol, selbst wasserhaltigem, vollkommen unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer. Die Erdsalze sind viel schwerlöslicher als die quellsauren. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches, mit Eisenoxyd ein unlösliches Salz, welches jedoch von kautischem Ammoniak, und theilweise auch von kautischem Kali aufgelöst wird. Die quellsatzsauren Salze geben, wie die quellsauren, bei der trocknen Destillation Ammoniak. Im Allgemeinen scheint sich die Quellsatzsäure zur Quellsäure wie ein Extractabsatz zum Extract zu verhalten, woher der Name *Acidum apocrenicum*.

Diese Säuren stammen ganz und gar von zerstörten organischen Stoffen her. Sie sind in zu Pulver zerfallenem Holz und in der Erde enthalten, und sie scheinen das zu sein, was man im Allgemeinen Extractivstoff des Wassers genannt hat. Säuren, die ihnen sehr ähnlich, wenn nicht mit ihnen identisch sind, erhält man, wenn Humus, Holzkohle, Roheisen u. dergl. mit Salpetersäure behandelt wird. In Betreff der Details verweise ich auf meine Abhandlung in den K. Vet. Acad. Handl. für 1833 \*).

De Saussure \*\*) hat einige mit der gereinigten Naphta von Amiano angestellte Versuche bekannt gemacht. Ihr spec. Gewicht ist bei  $+16 = 0,753$ . Ihr Siedepunkt ist  $+70^{\circ}$ , steigt aber allmähig bis zu  $+89^{\circ}$ , ehe er fix wird. Sie ist also ein Gemische von mehreren Körpern. In wasserfreiem Alkohol ist sie nach allen Verhältnissen löslich; aber Spiri-

Petroleum.

\*) Poggend. Annalen, XXIX. 1.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 230.

tus von 0,835 spec. Gew. löst bei  $+21^{\circ}$  nur 0,14 auf. Als ihr Dampf durch eine mit Eisendrehspähnen gefüllte glühende Porzellanröhre geleitet wurde, schied sich Kohle aus, und es bildete sich ein brennbares Gas, welches aus 52,2 p. c. Kohlenstoff, 41,4 p. c. Wasserstoff und 6,4 p. c. Sauerstoff bestand. Hieraus leitet Saussure für diese Naphta folgende Zusammensetzung ab: Kohlenstoff 84,65, Wasserstoff 13,31, Sauerstoff 2,04. Zugleich enthielt sie eine Spur von Schwefel. Dieses analytische Resultat möchte jedoch keinen Anspruch auf Vertrauen machen können, wenigstens nicht in Betreff des Sauerstoffgehalts.

Dumas hat eine Naphta petrolei analysirt, die er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	86,40	87,83	3	88,2
Wasserstoff	12,70	12,30	5	11,8.

Das spec. Gewicht ihres Gases fand er 2,83. Berechnet aus dem Gewichte der Bestandtheile in Gasform, condensirt von 8 Volumen zu 1, würde es 2,870 sein. Diese Uebereinstimmung ist leidlich, daß sich aber die Analysen der Formel mehr genähert hätten, wäre mit Recht zu wünschen gewesen.

Produkte der  
trocknen De-  
stillation.  
Wachsöl.

Ettling \*) hat das Wachsöl untersucht, nachdem es von Paraffin und Margarinsäure, die ihm die Eigenschaft zu erstarren ertheilen, befreit war. Das rohe Wachsöl wurde mit 4 Th. Wassers umdestillirt, bis die Hälfte übergegangen war, das Destillat vom Wasser abgenommen und mit etwas Kalihydrat, welches einen braunen Stoff auszieht, in Berührung gelassen. Darauf wurde es mit Chlorcalcium destillirt und rectificirt. Es ist nun ein bläsgelbes, aro-

\*) Annalen der Pharmacie, II. 263.

matisch, nicht brenzlich riechendes Oel, von anfangs mildem, hintennach anhaltend fremdem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,7502, und sein Siedepunkt  $+137^{\circ}$ . Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,19	85,374	85,535	1	85,965
Wasserstoff	13,93	14,403	14,224	2	14,035
Sauerstoff	1,88	0,223	0,241		

Da dieser Sauerstoffgehalt wohl schwerlich als wesentlich betrachtet werden kann, so wäre dieses Oel wieder eine neue, vermuthlich polymerische Form von CH.

Bei Fortsetzung seiner interessanten Untersuchungen über die Destillationsproducte organischer Körper hat Reichenbach, auſser den in vorhergehenden Jahresberichten erwähnten Stoffen noch mehrere andere neue entdeckt \*). Es glückte ihm namentlich, einen Stoff zu isoliren, der besonderes Interesse darbietet wegen seiner längst bekannten ökonomischen Anwendung zum Räuchern des Fleisches, wiewohl er für sich bis jetzt unbekannt war. Reichenbach hat ihn *Kreosot* genannt (von *κρεας* Fleisch, im Genitiv contrahirt zu *κρεως*, und *σωζω*, ich bewahre), weil er den mumifizirenden Bestandtheil der Holzſäure ausmacht. Im Holzeſſig von Buchenholz ſind ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Procent davon enthalten, aber der Theer von demſelben Holz enthält 20 bis 25 p. c. Auſſerdem iſt dieſes Kreosot in allen Deſtillationsproducten von Thier- und Pflanzenſtoffen enthalten. Seine Abſcheidung aus dem Holzeſſig oder Theer iſt ein langwieriger und verwickelter Prozeſs. Der Holzeſſig wird bis zu  $+70^{\circ}$  à  $80^{\circ}$  erhitzt, und bei dieſer Temperatur vollkommen mit

Kreosot.

\*) N. Journ. der Ch. u. Ph. VI. 301.



Glaubersalz, am besten verwittertem, gesättigt. Sobald dieß der Fall ist, scheidet sich das vorher aufgelöst gewesene Pechöl auf die Oberfläche ab und wird abgenommen. Aus diesem oder dem Theer wird alsdann das Kreosot folgendermaassen bereitet: Der Theer wird erst so weit umdestillirt, bis daß ungefähr 56 Procent übergegangen sind, worauf man die Destillation unterbricht. Das Destillat besteht meist aus zwei Schichten ölicher Flüssigkeit, zwischen denen sich eine Schicht sauren Wassers befindet. Die untere Schicht enthält das Kreosot. Sollte man keine zwei Schichten bekommen haben, so wird das Destillat umdestillirt, und was übergeht in einzelnen Portionen aufgesammelt. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion, sobald es unterzusinken anfängt, enthält es Kreosot und wird dann besonders genommen. Sobald sich ein grauer Dampf zeigt, wird die Destillation beendigt, weil dann Paraffin überzugehen anfängt.

Das Destillat wird warm mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange ein neuer Zusatz beim Umschütteln Aufbrausen bewirkt. Nach dem Erkalten wird das Oel abgeschieden und wiederum destillirt, mit der Vorsicht, daß es nicht anbrenne. Was zuerst kommt, ist eupionhaltig und schwimmt auf Wasser; es wird weggenommen. Was untersinkt wird aufgefangen. Man darf nicht zur Trockne destilliren. Das Destillat wird nun mit verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, welche Ammoniak daraus aufnimmt. Die Flüssigkeit muß nach lange fortgesetztem Schütteln noch sauer sein; das Oel wird abgegossen, gewaschen und abermals über eine frische Portion verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das Destillat wird mit einer kaustischen Kalilauge von 1,12 spec. Gew. behandelt, wobei sich das Kreosot auflöst und ein

Rückstand von Eupion abscheidet. Dieser wird abgenommen, die Flüssigkeit dann langsam zum Kochen erhitzt und langsam erkalten gelassen. Sie wird dabei braun, dadurch daß sie Sauerstoff aufsaugt und eine eingemengte fremde Materie zerstört wird. Als dann wird das Kreosot durch Schwefelsäure niedergeschlagen, mit Wasser ausgewaschen, von Neuem in kaustischem Kali aufgelöst und erhitzt, wiederum niedergeschlagen, und dies so lange wiederholt, als es noch von kaustischem Kali braun wird. Nach der letzten Ausfällung wird es mit Wasser gewaschen, bis es nicht mehr Lackmus röthet, und dann über ganz wenig Kalihydrat destillirt, indem man abbricht, so wie sich der Rückstand in der Retorte zu färben anfängt. Das Destillat ist nun das Kreosot. Das erste, was übergeht, ist etwas wasserhaltig, was nachher kommt, ist wasserfrei.

Reichenbach hat die Eigenschaften des Kreosots mit solcher Ausführlichkeit untersucht, daß wohl wenige Körper so vollständig gekannt sein möchten. Es ist eine klare, farblose, ölig dickfließende, völlig neutrale Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an den von geräucher-tem Fleisch etwas erinnert, und einem beissenden Geschmack, indem es da, wo es die Zunge berührt, sie desorganisirt, und alsdann nach der Vermischung mit dem Speichel süßlich schmeckt. Auch auf anderen Theilen des Körpers wird die Oberhaut davon zerstört und löst sich nach einiger Zeit ab. Es bricht das Licht ungefähr wie Schwefelkohlenstoff. Sein spec. Gew. ist bei  $+20^{\circ} = 1,037$ ; sein Siedepunkt  $+203^{\circ}$ . Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sein Dampf zersetzt; es gibt Naphtalin, Kohle und eine eigene

fette, nicht weiter untersuchte Substanz. Ohne Deck ist es schwer entzündlich; verbrennt aber dann mit klarer, rufsender Flamme. In der Luft verändert es sich nicht, verharzt sich aber leicht durch oxydirende Mittel, durch Salzbilder, Salze von Eiseoxyd, Platinoxid, durch Chlorgold, Mangansäure etc. Von Salpetersäure wird es mit einer an Explosion gränzenden Heftigkeit oxydirt. Es löst Schwefel auf, besonders in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt der Schwefel heraus. Auch Phosphor löst es auf; die in der Wärme gesättigte Auflösung ist dunkelgelb und bleibt beim Erkalten klar. Im Kochen löst es Selen auf, welches sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Kalium oxydirt sich darin. Das wasserfreie Kali löst sich in Kreosot auf, welches sich dadurch verdickt, aber vom Kali wieder abdestillirt werden kann. Dasselbe ist mit Natrium der Fall. Mit Wasser geschüttelt, nimmt das Kreosot bei  $+20^{\circ}$   $\frac{1}{10}$  seines Gewichts davon auf, und das Wasser löst auf 100 Th. nur  $1\frac{1}{2}$  Th. Kreosot auf. Bei  $+100^{\circ}$  löst es  $4\frac{1}{2}$  Th. auf, wovon sich beim Erkalten wieder  $3\frac{1}{2}$  Th. ausscheiden. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff vermischen sich mit dem Kreosot nach allen Verhältnissen. Schwefelsäure färbt sich damit roth, rothbraun und in der Wärme zuletzt schwarz, unter Zersetzung. Von verdünnten Säuren wird es etwas aufgelöst. Essigsäure vermisch sich nach allen Verhältnissen damit. Verdünnte Essigsäure löst in der Kälte 6 Procent, und in der Wärme 10 p. c. Kreosot auf. Mit Kali verbindet es sich. Wie erwähnt, löst es wasserfreies Kali auf, und mit geschmolzenem Kalihydrat zusammengebracht löst es eine Portion wasserfreies Kali auf, während wasserhaltigeres Kalihydrat abgeschieden wird. Auch in Auflösung verbindet sich das Kali mit Kreosot.

und ist die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so setzt sie nach einiger Zeit Kreosotkali in glänzenden, perlmutterartigen Blättern ab. Diese Verbindung ist leichtschmelzbar, und gleicht in geschmolzenem Zustand einem Oel. Ist die Kalilauge sehr über 1,38 concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines öligen Liquidums ab, welches sich allmählig mit Krystallen erfüllt. Natron verhält sich eben so damit. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst. Alle diese Verbindungen mit Alkali saugen allmählig Sauerstoff auf und färben sich gelb, indem das Kreosot zerstört wird. Aus einer Kali-Lösung, worin ein Theil des Kali's mit Schwefelsäure gesättigt ist, schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von schwefelsaurem Kali in chemischer Verbindung mit Kreosotkali nieder. Mit Kalkhydrat verbindet es sich zu einer schmierigen Masse, die bald erstarrt und ein rosenrothes Pulver bildet. Mit Barythydrat bildet es eine schmierige, durchsichtige Masse, die nicht so leicht trocknet. — Als Lösungsmittel betrachtet, löst das Kreosot, besonders in der Wärme, auf: Borsäure, die meisten krystallisirten Pflanzensäuren, und vor allen Kohlenstickstoffsäure, Kupferoxyd (welches eine braune Lösung gibt), eine Menge Salze, besonders essigsaure, einige salpetersaure Metallsalze, Chlorcalcium, vegetabilische Salzbasen, fette Oele, Campher, Harze, Farbstoffe, selbst Indigo, der von Alkohol in Flocken, und von Essigsäure in Krystallen gefällt wird. Mehrere dieser Substanzen krystallisiren aus der Auflösung in Kreosot, wie aus Wasser. Dagegen löst es nicht Salpeter, Salmiak, Borax, schwefelsaures Kali etc., nicht Zucker, Gummi, Stärke, Cautschuck, das nicht einmal darin aufquillt. Am merkwürdigsten von allen ist sein Verhalten zu den erweisar-

tigen Bestandtheilen des Blutes. Von reinem Kreosot werden Eiweiß und Farbstoff sogleich zu einem Klumpen coagulirt, langsamer von seiner wässrigen Auflösung, und alsdann faulen diese Substanzen nicht mehr. Faserstoff und Fleisch, einige Zeit lang in eine wässrige Auflösung von Kreosot gelegt und dann herausgenommen, faulen, selbst in warmer Sommerluft, nicht mehr, sondern trocknen allmählig ein, und sind dann so zu sagen geräuchert; die Quantität von Kreosot, welche diese Wirkung hervorbringt, ist äußerst gering. Faules Fleisch, mit einer wässrigen Kreosotlösung bestrichen, verliert nicht seinen faulen Geruch, trocknet aber dann ein, ohne weiter zu faulen. Lebende Pflanzen werden von der Kreosotlösung sehr schnell getödtet. Reichenbach führt dabei an, daß es, bei bösartigen Geschwüren, Knochenfraß u. dergl. angewandt, eine Heilkraft gezeigt habe, die alle Erwartung übersteige.

Nach einer privatim mitgetheilten Analyse von Liebig besteht das Kreosot aus 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff.

Picamar.

Unter diesen Destillationsproducten hat Reichenbach \*) noch einen anderen Stoff entdeckt, den er *Picamar* (von Pix und amarum), oder Theerbitter nennt, und der sich durch einen besonders bitteren Geschmack auszeichnet. Er ist ein dickfließendes, farbloses Oel, von schwachem Geruch, 1,095 spec. Gewicht, welches bei  $+270^{\circ}$  siedet und nicht bei  $-16^{\circ}$  erstarrt. Man erhält es, wenn der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer destillirt und das Destillat dergestalt fractionirt wird, daß der in der letzten Hälfte übergehende Theil, der zwischen 0,9 und 1,15 spec. Gewicht hat,

---

\*) Privatim mitgetheilt.

aufgefangen wird. Es wird in seinem 8fachen Gewichte einer kaustischen Kalilauge von 1,16 spec. Gew. aufgelöst und einige Tage lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen, wobei allmählig Picamarkali anschießt, und mehr als die Hälfte der Flüssigkeit anfüllt. Man gießt die Flüssigkeit ab und preßt die Krystalle aus, die man noch mehrere Male durch Wiederauflösung in warmer Kalilauge umkrystallisirt, worauf sie durch Salzsäure zersetzt werden. Hierdurch erhält man ein Oel, welches man überdestillirt und welches das Picamar ist. Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wässrige Lösung süßlich und nach Rauch schmeckt, während jenes bitter schmeckt; auch zeichnet es sich durch seine Eigenschaft aus, sich mit kaustischem Alkali zu verbinden und sogleich daraus zu krystallisiren, wenn die Lauge etwas concentrirt ist. Wasser löst kaum  $\frac{1}{1000}$  davon auf. Es wird nicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgelöst, vermischt sich nicht mit Eupion, wohl aber mit fetten und flüchtigen Oelen. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst; von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich nicht damit, mit Ausnahme der Essigsäure, die große Verwandtschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hülfe der Wärme Selen; Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwicklung. Goldchlorid wird davon hochblau gefällt; Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte Säuren organischen Ursprungs auf; es löst Harze, Campher, aber nicht Cautschuck. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft; nachdem sie damit zu-

sammengeschmolzen waren, scheiden sie sich wieder beim Erkalten aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt, bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen.

**Naphtalin.**

Von Laurent \*) ist eine Bereitungsart des Naphtalins aus Steinkohlentheer angegeben worden, welche die im vorigen Jahresbericht, p. 308., mitgetheilte Angabe von Brocke bestätigt. Steinkohlentheer wurde destillirt, bis die Hälfte übergegangen war, und durch das so erhaltene Steinkohlenöl 4 Tage lang ein Strom von Chlorgas geleitet. Es entwickelte sich dabei Salzsäuregas, welches grossentheils in einer Vorlage condensirt werden konnte, indem sich darin eine saure, weinrothe Flüssigkeit ansammelte. Nach beendigter Operation war das Oel schwarz, wie Theer. Es wurde mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure nebst einer anderen Substanz auszog, die von Ammoniak in Gestalt weisser Flocken gefällt wurde, welche sich nach einigen Augenblicken zu grünen Kugeln von starkem, anhaltendem Geruch vereinigten. Sie wurde nicht weiter untersucht. Das schwarze Oel wurde dann destillirt, bis sich die Masse in der Retorte in eine poröse Kohle zu verwandeln anfang. Das übergegangene Oel wurde in einer Kältemischung bis zu  $-10^{\circ}$  abgekühlt, und setzte eine grosse Menge Naphtalin ab, welches abfiltrirt, ausgepresst, und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt wurde. Die Quantität war so bedeutend, dass Laurent glaubt, es könne zu sehr geringem Preis bereitet werden. Er macht es wahrscheinlich, dass das

---

\*) Annales de Ch. et de Ph. XLI. 214.

Naphtalin reichlicher aus altem, als aus frischem Steinkohlentheer erhalten werde; auch hat Connel \*) Naphtalin, wahrscheinlich mit der Länge der Zeit gebildet, in grossen Krystallen in einer alten, lange ungebrauchten Gasbeleuchtungsanstalt gefunden. Laurent hat das Naphtalin in Dumas's Laboratorium analysirt, und hat es aus 93,90 Kohlenstoff und 6,10 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden, also übereinstimmend mit Faraday's Resultat, entsprechend der Formel  $C^5H^4$ .

Nachher hat Dumas \*\*) selbst, um Laurent's Analyse zu bestätigen, noch einige hierher gehörige Versuche hinzugefügt. Nach ihm schmilzt das Naphtalin bei  $+79^\circ$  und kocht bei  $+212^\circ$ . Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,528. Wenn das Naphtalin aus 5 Volumen Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff, condensirt zu 1 Volumen, besteht, so wiegt das Gas 4,489 und sein Atom 407,149. Im vorhergehenden Jahresbericht erwähnte ich Oppermann's Analyse des Naphtalins, nach der es aus  $C^5H^2$  bestehen würde, was auf dieselbe Quantität Wasserstoff 1 Atom Kohlenstoff weniger ausmacht. Im procentischen Resultat ist dies nur ein sehr geringer Unterschied, allein im spec. Gewicht des Gases ist der Unterschied so gross, dass nach  $C^5H^2$  das Gas nur 2,666, und nach  $C^5H^4$  5,332 wiegt. Die Bestimmung des spec. Gewichts des Gases scheint also eine sichere Controle für die Entscheidung, welches von beiden das richtige ist, zu sein. Ferner hat Dumas das schon vorher von Laurent beobachtete, aber nicht erforschte Verhalten des Chlors zum Naphtalin untersucht. Es schmilzt im Chlorgas, erstarrt

\*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 104.

\*\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 182.



aber bald wieder, und es entwickelt sich dabei eine gewisse Menge Salzsäure. Dumas führt an, daß dieser Körper bei der Destillation, so wie auch mit Alkali, Erscheinungen darbiete, worüber er später Mittheilungen machen werde. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Wasserstoff . . . . .	3,12	4	2,94
Kohlenstoff . . . . .	44,69	5	45,00
Chlor . . . . .	52,19	2	52,06,

was die rationelle Formel  $C^5H^4 + Cl$  gibt, also genau eine Verbindung von 1 Atom Naphtalin mit 1 Doppelatom Chlor. Da bei der Bereitung dieses Präparats das Chlor Wasserstoff weggenommen, ohne daß sich Chlorkohlenstoff gezeigt hat, und ohne daß in der neuen Verbindung ein Ueberschuß von Kohlenstoff gefunden wurde, so sucht Dumas hiermit seiner Analyse der Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gas, die, wie im vorigen Jahresbericht, p. 289., erwähnt ist, von der von Liebig abweicht, eine Bestätigung zu geben. Einem aufmerksamen Betrachter dieses Gegenstandes möchte es indessen scheinen, als rechtfertige dieses Verhalten ein Mißtrauen in das Resultat des analytischen Versuchs, so lange bis entschieden sei, wohin der Kohlenstoff gekommen ist, den das Chlor vom Wasserstoff geschieden hat.

Naphtalin-  
schwefel-  
säure.

Liebig und Wöhler \*) haben die Naphtalinschwefelsäure einer Analyse unterworfen. Nach ihnen erhält man diese Säure am besten und ohne Verlust an Naphtalin, wenn man wasserfreie Schwefelsäure dazu anwendet. Die Masse schmilzt, färbt sich purpurroth und wird zuletzt schwarzgrün. Wenn sie

\*) Poggend. Annalen.

nachher aufgelöst wird, scheidet sich kein freies Naphtalin ab, und es bildet sich beim Sättigen mit Baryt nur wenig schwefelsaurer, sondern hauptsächlich naphthalinschwefelsaurer Baryt. Bekanntlich sättigt die Schwefelsäure, darin, wie bei den Wein- und Aetherschwefelsäuren, nur halb so viel Basis, wie im freien Zustand. Bei der Analyse des wasserfreien Barytsalzes wurde erhalten: schwefelsaurer Baryt 40,50, freie Schwefelsäure 13,92, Naphtalin (im Glühen zerstört) 45,58. Dafs dieses die Zusammensetzung des Naphtalins, nach Oppermann's Analyse, hatte, glaubten sie durch zwei Verbrennungsversuche zu finden, bei denen von 100 Th. Salz erhalten wurde: 43,4 Th. Kohlenstoff und 2,86 Th. Wasser, was jedoch einen Ueberschuß von 0,68 bei der Analyse gibt. Dumas benützt diese Analyse, um zu beweisen, dafs seine oder Laurent's Analyse die richtigere sei, denn, sagt er, es verhält sich 13,92 : 45,58 wie sich das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu 16,41 verhält. Multiplicirt man aber das oben angeführte Atomgewicht 407,149 mit 4 (wie das des ölbildenden Gases, um in der Weinschwefelsäure das des Aetherins zu erhalten), so bekommt man 1628,596. Und in dem oben angeführten Beispiel vom Chlornaphtalin ist 52,19 : 47,81 = das Gewicht von 1 Doppelatom Chlor zu 405,56. Liebig und Wöhler dagegen geben die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure zu  $4C^2H^3 + 2S$  an. In ihrer Abhandlung ist die Zahl 4 im ersten Glied vergessen. Durch Vergleichung ihres Resultats mit der Rechnung nach den beiden Formeln ist es indessen leicht einzusehen, dafs es die Ansicht von Dumas bestätigt, und dafs der Versuch unmöglich so schlecht ausgeführt sein kann, dafs nicht dadurch Oppermann's Analyse als vollkommen widerlegt betrach-

tot werden könnte, wenn anders das freie Naphtalin derselbe Körper ist, wie das mit der Säure verbundene. Hier die Vergleichung.

	Gefunden	$4C^5H^4$	$4C^5H^4$
Baryt . . . . .	26,58	26,670	24,576
Schwefelsäure . . . . .	27,94	27,937	25,743
Naphtalin { Kohlenstoff 43,40 } 45,58	42,61	47,116	49,681
{ Wasserstoff 2,86 } 2,78	2,78	2,465	

Selten stimmen zwei Resultate besser, als die hier in den beiden ersten Columnen angeführten überein, und man sieht, daß der Fehler bei Liebig und Wöhler nur in der Rechnung liegt. Schon im vorigen Jahresbericht machte ich, bei Anführung von Oppermann's Analyse, auf den grossen Unterschied in der Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure aufmerksam, der aus der geringen Procent-Verschiedenheit zwischen seinem und Faraday's Resultat entsteht, mit dem Wunsche, daß dieser Gegenstand durch eine Analyse der Naphtalinschwefelsäure entschieden werde, der nun auch erfüllt worden ist. Die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure ist also  $\ddot{S} + 4C^5H^4$ , und die des Barytsalzes  $Ba + (\ddot{S} + 4C^5H^4)$ .

Paranaphtalin.

Dumas \*) hat noch einen anderen, im Oel vom Steinkohlentheer gefundenen Körper untersucht, den er Paranaphtalin nennt, weil er ihn aus Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben gegenseitigen Verhältniss wie im Naphtalin zusammengesetzt findet. Die Darstellung desselben beschreibt Dumas folgendermaassen: „Die Destillation des Steinkohlentheers kann man in 4 unterschiedene Epochen theilen. In der ersten bekommt man ein Oel, welches nur Naphtalin enthält; in der zweiten wird

\*) Annales de Ch. et de Ph. L. 186.

noch ein Oel erzeugt, welches aber sowohl Naphtalin als Paranaphtalin enthält, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen; die dritte gibt ein zähes Destillat, welches meist aus Paranaphtalin und einer zähen Substanz besteht, wovon sich ersteres nur schwer trennen läßt; und die vierte endlich enthält, nebst den Producten der vierten, die rothgelbe Substanz, die sich bei allen Destillationen der Art zuletzt zeigt. Um das Paranaphtalin aus dem Destillat der zweiten Epoche zu erhalten, wird es bis zu  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Das Paranaphtalin schießt dabei in Körnern an; man scheidet es ab und presst es aus. Mit Alkohol zieht man nachher das noch rückständige Oel und Naphtalin aus, und reinigt alsdann das Paranaphtalin durch 2 bis 3 Mal wiederholte Sublimation. Aus den Producten der dritten und vierten Epoche scheidet man das Paranaphtalin mit der kleinsten möglichen Menge Terpenthinöls ab, welche Lösung man hernach bis zu  $-10^{\circ}$  abkühlt, wobei das Paranaphtalin krystallisirt. Es wird mit Alkohol ausgewaschen und sublimirt.“

Nach der Sublimation bildet das Paranaphtalin gewundene, blättrige Krystalle; es schmilzt bei  $+180^{\circ}$  und kocht erst über  $300^{\circ}$ . Gleichwohl läßt es sich bei einer niedrigeren Temperatur, als wobei es schmilzt, sublimiren. Bei der ersten Sublimation hinterläßt es Kohle, die nachher jedesmal weniger wird. Sein Gas hat 6,741 spec. Gewicht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von kochendem Alkohol wird es in geringer Menge aufgelöst, es scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken ab. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpenthinöl. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutziggrünen Flüssigkeit aufgelöst. Ob es eine entsprechende Paranaphtalin - Schwefelsäure bilde,

scheint Dumas nicht untersucht zu haben. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen, es entwickelt sich Stickoxydgas, und es bleibt ein Rückstand, der wenigstens theilweise in zusammengewundenen Nadeln sublimirbar ist. — Nach der Analyse war es zusammengesetzt aus 93,8 Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff  $=C^5H^4$ ; wird aber das spec. Gewicht seines Gases in Betracht gezogen, so findet man, daß es gerade  $1\frac{1}{2}$  Mal so schwer ist, wie das Naphtalingas, denn  $4,489 \times \frac{1}{2} = 6,733$ , und durch die Wägung wurde 6,741 gefunden. Wird dies in Atome auf ein gegebenes Volumen verwandelt, so erhält man  $7\frac{1}{2}$  Kohlenstoff und 6 Wasserstoff. Dieses halbe Kohlenstoff-Atom setzte Dumas nicht in Verlegenheit, da er annimmt, daß die Kohlensäure aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, wodurch er 15 At. Kohlenstoff und 6 At. Wasserstoff bekommt. Wie es sich hiermit eigentlich verhalte, müssen künftig wiederholte Versuche ausweisen. Jedenfalls zeigt der Unterschied im spec. Gewicht der Gase, daß, wenn es sich auch bestätigt, daß Naphtalin und Parannaphtalin gleiche procentische Zusammensetzung haben, sie doch nicht zu isomeren, sondern zu polymerischen Modificationen derselben Zusammensetzungsformel gehören.

Kupfer in der  
Pflanzen-  
asche.

Die Frage über den Kupfergehalt der Pflanzenasche ist von Neuem zur Sprache gebracht. Man hatte angegeben, Kupfer sei sogar in der Asche von Fleisch enthalten, und da Chevreul bei einer Prüfung dieser Angaben kein Kupfer, weder in der Asche von frischem Fleisch, noch in der Asche von Getreide, das er selbst aus den Aehren genommen hatte, finden konnte, so erklärte er die Sache für einen Irrthum. Sarzeau \*) hat diesen Gegenstand

\*) Journal de Pharm. XVIII. 655.

wieder aufgenommen und erklärt, daß mit einiger Getübtheit in der Anwendung von Reagentien Jedermann sich von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen könne. 850 Gramm Fleisch wurden zu Asche verbrannt, diese mit Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mit kautischem Ammoniak übersättigt, filtrirt und mit Cyaneisenkalium versetzt. Hierdurch wurde ein Niederschlag erhalten, der sowohl vor dem Löthrohr, als nach dem Glühen und nachherigem Behandeln mit Schwefelsäure auf blankem Eisen das Kupfer deutlich zu erkennen gab. Dasselbe war mit der Asche von 100 Grm. Waizen der Fall, den er selbst aus den Aehren genommen hatte. Alle Reagentien waren wohl geprüft und kupferfrei befunden. Sarzeau gibt eine Liste von 33 ausländischen und inländischen Gewächsen, bei welchen allen er in der Asche Kupfer fand. Peretti \*) gibt an, in der Asche von eingekochtem Wein-Rückstand Kupfer gefunden zu haben; um überzeugt zu sein, daß das Kupfer nicht zufällig in den Wein gekommen sei, hatte er dazu die Trauben selbst sammeln und auspressen lassen.

Folgende Analysen von Pflanzen und ihren Theilen sind im Verlaufe von 1832 mir bekannt geworden: Wiggers \*\*) hat das *Secale cornutum* analysirt; Le Hunte \*\*\*) die Schaale der Saamen von *Lithospermum officinale*, die aus 43,7 kohlensaurem Kalk, 16,5 Kieselerde und 39,8 Pflanzensubstanz bestand. Gaspari †) analysirte das *Melampyrum arvense*, in der Absicht, seine Einwirkung zum Roth-

Pflanzen-  
Analysen.

\*) Journ. de Ch. med. VIII. 92.

\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 129.

\*\*\*) A. a. O. III. 193.

†) A. a. O. II. 108.

farben des Brodes zu bestimmen; Dublanc <sup>1)</sup> die Mohnköpfe (französische); Foderé und Hecht <sup>2)</sup> die Blätter und Frucht von *Solanum lycopersicon*, Ricord-Madianna <sup>3)</sup> den Milchsaft von *Euphorbia myrtifolia*; Bonastre <sup>4)</sup> die Dadeln, oder die Frucht von *Phoenix dactylifera*; Trommsdorff <sup>5)</sup> den Blumenkohl; derselbe <sup>6)</sup> den Kümmel (*Carum carvi*); Bley <sup>7)</sup> die Wurzel von *Saponaria levantica*; derselbe <sup>8)</sup> die Buxbaumblätter (*Buxus sempervirens*) und den Lärchenschwamm (*Agaricus albus*) <sup>9)</sup>; Buchner <sup>10)</sup> hat eine vergleichende Analyse der Wurzel von *Althaea officinalis* und *marborensis* angestellt; Anthon <sup>11)</sup> hat den Saft aus den Blüthen von *Agave lurida* untersucht; Nardo <sup>12)</sup> die Rinde von *Pinus maritima*.

---

1) Journ. de Ch. med. VIII. 129. — 2) Journ. de Pharm. XVIII. 105. — 3) A. a. O. pag. 589. — 4) A. a. O. pag. 724. — 5) Pharm. Centralblatt, III. 97. — 6) Dessen Journal, XXV. 2. 208. — 7) A. a. O. XXIV. 1. 95. — 8) A. a. O. XXV. 1. 55. — 9) A. a. O. pag. 119. — 10) Dessen Repertorium, XLI. 368. — 11) A. a. O. XLIII. 27. — 12) Pharm. Centralblatt, III. 868.

*Thierchemie.*

Ich erwähnte im Jahresbericht 1831, p. 232., der **Thierelectrische Phänomene.**  
 von Humphry Davy angestellten Versuche, durch den Schlag des electrischen Rochens chemische oder magnetische Wirkungen hervorzubringen, welche Versuche aber ohne positives Resultat blieben. Sie sind nun von seinem Bruder John Davy mit mehr Erfolg fortgesetzt worden \*). Dieser fand, daß Stahlnadeln, eingeschlossen in eine Spirale, mit welcher die Electricität des Fisches entladen wurde, stark polarisch wurden. Dagegen konnte er keine Spuren von Funken entdecken, so wenig als ein Silberdrath von  $\frac{1}{1000}$  Zoll Dicke dadurch zum Glühen gebracht werden konnte. Ein Stück einer feinen goldenen Kette, die 60 doppelte Glieder hatte, entlud die Electricität des Fisches, woraus Davy schließt, daß dieser Schlag doch sehr kleine Abstände überspringen könne. Auch gibt er an, eine Bewegung der Nadel in dem electromagnetischen Multiplicator, und vermittelst einer passenden Vorrichtung, Zeichen von chemischen Zersetzungen in Flüssigkeiten beobachtet zu haben; von letzteren jedoch nur schwache Spuren. Die untere Seite des electrischen Organs gab den negativen, und die obere Seite den positiven electrischen Strom im Schlage. Auch hat er das Organ anatomisch untersucht, die mitgetheilten Vermuthungen über seine Construction und physiologische Bedeutung übergehe ich hier.

---

\*) L. and E. Phil. Mag. I. 67.



Quelle des  
Stickstoffge-  
halts der  
pflanzenfres-  
senden  
Thiere.

Macaire und F. Marcet \*) haben einige Untersuchungen angestellt, um auszumitteln, woher der Stickstoff komme, der einen Bestandtheil der Organe pflanzenfressender Thiere ausmacht. Sie legten sich hierbei drei Fragen zur Beantwortung vor: 1) Ist der Stickstoff in den vegetabilischen Stoffen enthalten, wovon sich jene Thiere nähren? 2) Nehmen sie ihn beim Athmen aus der Luft auf? und 3) Wird er im Körper aus anderen Stoffen gebildet?

Zur Beantwortung der ersten Frage machen sie darauf aufmerksam, daß in der Nahrung der pflanzenfressenden Thiere mehr stickstoffhaltige Materien enthalten seien, als man im Allgemeinen angenommen habe, und daß, wenn sich auch Vieles darin finde, was keinen Stickstoff enthält und nicht zur Nahrung des Körpers verwendet wird, diese Thiere doch einen um so längeren Darmkanal haben, in welchem diese Materien vollständiger von allem Nahrhaften befreit werden können. Zur Vergleichung analysirten sie den getrockneten Rückstand vom Chylus eines Pferdes und eines Hundes, der einige Tage lang nur animalische Nahrung erhalten hatte. Beide Chylus wurden im luftleeren Raum abgedunstet; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben sie:

	Vom Pferd.	Vom Hund.
Kohlenstoff	55,2	55,0
Sauerstoff	25,9	26,8
Wasserstoff	6,6	6,7
Stickstoff	11,0	11,0.

Beide hatten also völlig gleiche Zusammensetzung und gleichen Stickstoffgehalt. Daraus scheint zu folgen, daß das Extract, welches von beiden durch die

\*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 371.

Verdaunung aus den Nahrungsmitteln bereitet wird, völlig gleiche Zusammensetzung hat. Hierauf untersuchten sie die Excremente beider Thiere, und fanden sie folgendermaassen zusammengesetzt:

	Vom Hund.	Vom Pferd.
Kohlenstoff	41,9	38,6
Sauerstoff	28,0	29,0
Wasserstoff	5,9	6,6
Stickstoff	4,2	0,8
Unverbrennliches	20,0	25,0

und so mußte auch das Resultat ausfallen, da die Excremente des Pferdes allen extrahirten Faserstoff des Heu's enthielten.

Zur Beantwortung der zweiten Frage stellten sie vergleichende Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung des Blutes verschiedener Thiere an, die sie gleich fanden, und sie kommen alsdann zur Untersuchung des Unterschieds, in der Zusammensetzung des arteriellen und venösen Blutes, welche beide Blutarten eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt wurden. Das Blut war von einem Kaninchen. Das arterielle war in Pulverform schön hochroth, das venöse rothbraun.

	Arteriell.	Venös.
Kohlenstoff	50,0	55,7
Stickstoff	16,3	16,2
Wasserstoff	6,6	6,4
Sauerstoff	26,3	21,7.

Es läßt sich hierbei die Bemerkung machen, daß die Unterschiede in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt wohl übertrieben sein möchten, zumal da es bekannt ist, daß die Decarbonisation beim Athmen eigentlich den Farbstoff betrifft, welcher nur einen Theil der festen Bestandtheile vom Blut ausmacht. Vergleicht man das Resultat dieser Untersuchung mit

dem, was Michaëlis gefunden hat (Jahresb. 1830, p. 262.), so stellt sich heraus, daß nicht einmal der Unterschied in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt des Farbstoffs selbst so hoch geht. Von diesen analytischen Resultaten möchte also anzunehmen sein, daß sie nicht mehr entscheiden, als was schon vorher bekannt war, daß nämlich das Blut nach seiner Verwandlung in arterielles weniger Kohlenstoff enthält; daß es aber dafür eben so viel Sauerstoff mehr enthalten soll, ist nicht für wahrscheinlich zu halten.

Durch Vergleichung dieser Resultate mit der vorhergehenden Analyse des Chylus ziehen die Verfasser den Schluß, daß der Kohlenstoffgehalt des venösen Blutes gleich ist dem Kohlenstoffgehalt des Chylus, daß also die beim Athmen vor sich gehende Sanguification des letzteren darin bestehen müsse, daß der Ueberschuß an Kohlenstoff weggenommen wird; da aber dennoch der Chylus nicht die erforderliche Menge Stickstoff enthält, so muß der fehlende Stickstoff vom Athmen hinzukommen. Bedenkt man, fügen sie hinzu, wie gering die Menge von Chylus in dem Blute ist, welches durch die Lungen geht, so findet man leicht, daß die Quantität Stickstoff, die auf diese Weise aus der Luft genommen wird, nicht groß sein, und bei Versuchen über das Verhalten des Stickgases beim Athmen leicht der Entdeckung entgehen kann. — Diese Untersuchungs-Methode hat zu große Aehnlichkeit mit jenen unbestimmten, größtentheils vermutheten Untersuchungen, wie sie vor 30 oder 40 Jahren in der chemischen Physiologie gewöhnlich waren, als daß sie gegenwärtig Beifall finden könnte, zumal da durch sehr genaue und von verschiedenen Experimentatoren übereinstimmende Versuche ermittelt ist, daß der Stickgasgehalt

halt in der ausgeathmeten Luft sich, wenn auch nicht bedeutend, doch positiv vermehrt hat, und da es äußerst wahrscheinlich ist, daß, wenn Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem arteriellen Blut oxydirt werden, der damit verbunden gewesene Stickstoff entweder neue Verbindungen eingehen, oder Gasform annehmen und entweichen muß. — Was die dritte Frage, nämlich die Bildung des Stickstoffs aus anderen Elementen betrifft, so beantworten sie dieselbe mit nein. Als Grund für diese Ansicht führen sie Magendie's Versuche mit Hunden an, die starben, als sie nur mit Zucker gefüttert wurden. Sie haben denselben Versuch mit einem 1 Jahr alten und 52 Pfund schweren Schaaf wiederholt; nachdem es 20 Tage lang mit Zuckersyrup gefüttert worden war, starb es und wog dann nur 31 Pfund. Dieser Versuch beweist jedoch eben so wenig, wie der von Magendie. Er beweist nur, daß der Körper mehrerer Substanzen, mit ungleichen Proportionen zwischen den Elementen, bedarf, wenn er die verschiedenen, zur Ernährung erforderlichen Materien hervorbringen soll, und wie richtig auch der Satz sein kann, daß stickstoffhaltige Materien unentbehrlich sind, so folgt er doch nicht aus dem angeführten Versuch, denn Gmelin und Tiedemann fütterten eine Gans nur mit Eiweiß, und dennoch starb sie nach kurzer Zeit, ungeachtet des Stickstoffgehalts des Nahrungsmittels.

In dieser Abhandlung machen Macaire und Marcet darauf aufmerksam, daß venöses Blut, welches sich außer dem Körper durch Schütteln mit Luft geröthet, darum nicht, wie man vermuthet, in arterielles verwandelt sei. Nach ihren Versuchen behält das arterielle Blut seine höhere rothe Farbe beim Eintrocknen, während dagegen das in der Luft

geröthete venöse Blut dunkelbraun wird, und bei der Analyse dieselben kohlehaltigeren Producte wie das venöse gibt. Sie schliessen daraus, dass die Bildung von wirklichem arteriellen Blut durch den Nerven-Einfluss bedingt sei.

*Untersuchungen über das Blut.*

Umwandlung des venösen in arterielles durch Salze.

Was bei der Umwandlung des venösen Blutes in arterielles vorgehe, ist gewiss sehr genau studirt worden, so wie es unzweifelhaft ist, dass venöses Blut, der Einwirkung von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt, zumal unter gleichzeitigem Umschütteln, die hochrothe Farbe des arteriellen Blutes annimmt, demzufolge also für entschieden zu betrachten ist, dass die dabei durch den Sauerstoff hervorgebrachte Veränderung, sie mag nun bestehen worin sie will, die Ursache der Farbenveränderung ist. Unterdessen ist noch eine andere Art, wie die Farbe des venösen Blutes in die des arteriellen umgeändert werden kann, ohne dass Sauerstoff einwirkt, entdeckt worden. W. Stevens \*) hat gefunden, dass alle löslichen Salze, mit Alkali und alkalischer Erde zur Basis, wenn sie mit venösem Blut vermischt werden, augenblicklich seine Farbe in die des arteriellen umändern. Nimmt man einen schwarz gewordenen Blutkuchen und legt ihn in eine Auflösung von Kochsalz, so röthet er sich sogleich, und spült man die Salzlösung in reinem Wasser ab, so wird er wieder schwarz. Mischt man ein lösliches Salz, oder selbst eine starke Kochsalzlösung zu venösem Blut, so wird es roth wie arterielles, und zwar so schnell, dass keine chemische Veränderung damit vorgehen konnte, wie auch aus dem Wiedererscheinen der dunklen Farbe bei Verminderung der Menge des Sal-

---

\*) Observations of the healthy and diseased properties of the Blood; of W. Stevens, M. D. London. Murray 1832.

zes oder der Wegnahme desselben zu ersehen ist. War das Blut durch Mineralsäuren geschwärzt, so wird die Farbe nicht wieder durch Kochsalz hergestellt. Diese Thatsachen sind von Anderen bestätigt worden, auch bei uns von Carl Retzius, der fand, daß die Erscheinung auch in den Venen bei lebenden Thieren, die eine hinreichend große Quantität Kochsalz bekommen haben, statt finde. Wir müssen bedauern, daß durch einen zu frühen Tod dieses verdienstvollen Naturforschers die Frucht seiner begonnenen Untersuchung der Wissenschaft vor-  
 enthalten worden ist. — Aus dieser Thatsache wird es wahrscheinlich, daß die Farbenveränderung im Blut eigentlich nur eine Folge der Veränderung im Aggregatzustand des Farbstoffs ist, die sowohl durch eine Veränderung in der Flüssigkeit, worin die rothen Kügelchen aufgeschlämmt enthalten sind, als auch durch eine, durch Einwirkung des Sauerstoffs bewirkte chemische Veränderung in ihrer Zusammensetzung hervorgebracht werden kann. Wie es sich auch hiermit verhalten mag, so bleibt die hier angegebene Thatsache von einer großen physiologischen Merkwürdigkeit.

Eine wichtige Untersuchung über verschiedene Verhältnisse des Blutes und der Lymphe ist von Müller \*) mitgetheilt worden. Besonders ist dadurch die anfangs von Everard Home gegebene, und später von Prevost und Dumas bekräftigte Vorstellung \*\*), daß das Coaguliren des Blutes darin bestehe, daß im Blute und in Flüssigkeiten des Körpers aufgeschlämmte Kügelchen von Faserstoff sich zu perlenschnurartigen Fäden zusammenreihen, voll-

Untersuchungen über das Blut, von Müller. Lymphe.

\*) Poggend. Annalen, XXV. 513.

\*\*) Jahresb. 1825.

kommen widerlegt worden. — Bei einer Person traf der ungewöhnliche Umstand ein, daß sich in einem Schaden am Fuß eine größere Saugader öffnete und nicht geschlossen werden konnte, so daß beständig große Quantitäten von Lymphe aufgesammelt werden konnten. Müller untersuchte dieselbe und fand, unter einem vorzüglich guten zusammengesetzten Microscop, daß sie sparsam kleine, farblose, sphärische Körper enthielt, die weit kleiner waren als die im Blute. Als diese Lymphe unter dem Microscop betrachtet wurde, während sie gerann, war zu sehen, daß diese Kügelchen nicht den geringsten Theil daran hatten, und konnten noch in dem Coagulum liegend unterschieden werden, welches von Anfang an keine Art von Textur zeigte, und zwar, nachdem es sich zusammengezogen hatte, allerdings hier und da Runzeln, aber nichts, was mit der vorgeblichen perlen-schnurartigen Bildung zu vergleichen war, sehen ließ. Müller stellte alsdann denselben Versuch mit Frosch-Lymphe an, die leicht in einiger Quantität zu erhalten ist, und die, wenn das Thier stark und gesund ist,  $1\frac{1}{3}$  Procent Faserstoff enthalten kann und in kurzer Zeit gelatinirt. Auch diese Lymphe enthält solche Kügelchen, und zwar größer als beim Menschen, aber dennoch nur  $\frac{1}{4}$  so groß, als die in den Blutkügelchen des Frosches befindlichen Kerne.

Blutkügel-  
chen und ihre  
Kerne.

Bei Untersuchung der Blutkügelchen fand Müller, daß man nicht reines Wasser zum Blut setzen darf, weil sie dadurch nach Kurzem aufschwellen, vermuthlich durch Einsaugen von mehr Wasser, ihre Form verändern und zuletzt sphärisch werden. Ohne Verdünnung ist es jedoch schwierig, eine ordentliche microscopische Beobachtung zu machen; diese Verdünnung läßt sich aber ohne Einfluß auf die Blutkügelchen bewerkstelligen, wenn sie nämlich mit ei-

ner Lösung von Kochsalz oder Zucker geschieht. Auf diese Weise überzeugte sich Müller, daß die Blutkügelchen platte, bei den Säugethieren zirkelrunde, bei den Vögeln elliptische Scheiben sind. Elliptisch sind sie auch mehrentheils bei den kaltblütigen Thieren. Ihre Plattheit ist verschieden; bei Fischen und Amphibien sind sie am plattesten. Alle diese Blutkügelchen haben inwendig einen Kern, der ungefärbt und selten von so grossem Durchmesser ist, daß er auf den flachen Seiten eine Erhöhung bewirkt, und wenn dieß auch bisweilen in starkem Licht so aussieht, so rührt es von Strahlenbrechung von dem inwendig sichtbaren Kern her. Sobald man ein Blutkügelchen vom Rande aus sieht, findet man die Seiten eben. Hiervon machen jedoch die der Frösche in so fern eine Ausnahme, daß unter ihren Blutkügelchen zuweilen eines und das andere vorkommt, wo der Kern eine Spur von Erhöhung verursacht. Die Blutkügelchen beim Menschen gehören zu den kleinsten, ihr Durchmesser auf der flachen Seite ist von 0,00023 bis 0,00035 eines pariser Zolls. In den unteren Thierklassen sind sie im Allgemeinen grösser, als bei den Säugethieren. Ausser diesen Blutkügelchen mit ihren Kernen sind im Blut noch dieselben Kügelchen wie in der Lymphe enthalten, die nur  $\frac{1}{4}$  der Grösse dieser Kerne haben und folglich etwas anderes als solche Kerne, denen die Ummkleidung mit Farbstoff fehlt, sein müssen. Ausserdem sind sie immer sphärisch, während dagegen bei Thieren mit elliptischen Blutkügelchen die Kerne der letzteren ebenfalls elliptisch sind. Ferner sind im Blut noch Kügelchen der Art wie im Chylus enthalten, von einer analogen Zusammensetzung wie die in der Milch. Wird das Blut umgerührt, so daß sich der Faserstoff in Fäden abscheidet, so erhalten



sich die Blutkugeln ganz unverändert, und sinken allmählig darin unter, wobei die Chyluskugeln nicht gleich schnell mitfolgen, sondern der darüber stehenden Blutwasserschicht ein opalisirendes Ansehen geben. Müller bemerkt dabei, daß die von mir in meinem Lehrbuche angeführte Angabe, daß alsdann die Blutkugeln zerrieben seien, sich nicht bestätige. Zu meiner Entschuldigung muß ich anführen, daß diese Angabe in Zusammenhang steht mit dem von Home erdichteten, und von Müller nun als unrichtig erwiesenen Verhalten bei dem Gerinnen, wobei das Coagulum von den Kernen der Blutkugeln gebildet, und ihre gefärbte Hülle zersprengt werden sollte. In dem Blut der Säugethiere sinken die Blutkugeln äußerst langsam, in dem der Frösche fallen sie als ein Sediment nieder, und das Blutwasser steht klar darüber. Müller fand, in Uebereinstimmung mit mir, daß der Farbstoff in Wasser vollkommen löslich ist. Allein daß sich derselbe nicht in Blutwasser löst, rührt nicht sowohl von dessen Gehalt an Eiweiß, als vielmehr von dessen Salzgehalt her, was dadurch erwiesen wird, daß sich das Blutwasser mit jeder beliebigen Menge Salzwassers verdünnen läßt, ohne daß sich die Farbstoffkugeln auflösen. Mit gehöriger Vorsicht kann man den Farbstoff von den Kernen ablösen, so daß letztere als ein farbloser Niederschlag am Boden bleiben. Dies gelingt leichter mit Froschblut als mit Menschenblut, wo sie weniger leicht zu bemerken sind. Aus welchem thierischen Stoff diese farblosen Kerne bestehen, konnte Müller nicht ausmitteln. Essigsäure, verdünnte und concentrirte, löst auswendig den Farbstoff auf, ohne den Kern aufzulösen, der jedoch stets in Essig ein dunkleres Ansehen bekommt als in Wasser. Da Faserstoff in concentrir-

ter Essigsäure, wie Tragantgummi in Wasser aufquillt und gelatinirt, so möchten diese Kerne wohl schwerlich für Faserstoff gehalten werden können. Von kaustischem Alkali, selbst Ammoniak, werden sie aufgelöst, ohne aber, wie es der Faserstoff thut, aufzuquellen. Man glaubte, diese Kerne seien in venösem Blut verschieden von denen im arteriellen, allein Müller fand sie völlig gleich.

In Betreff der, durch die unrichtige Homesche **Faserstoff.** Coagulations-Vorstellung eingeführten Meinung, daß kein Faserstoff, wie in der Lymphe, im Blut aufgelöst enthalten sei, welche Meinung ich in meinem Lehrbuch Th. IV., p. 32., zu widerlegen suchte, so hat Müller auf zweifache Weise factisch erwiesen, daß Faserstoff im Blut aufgelöst enthalten ist: 1) dadurch, daß nach dem Coaguliren die Blutkügelchen mit ihrem Kern noch ganz vorhanden sind, und 2) dadurch, daß er frisch abgelassenes Blut von einem Frosch, welches mit einem gleichen Volumen Wasser, das  $\frac{1}{2}$  proc. Zucker enthielt, vermischt war, durch ein nasses Filtrum schnell filtrirte. Dabei löst sich im Blut kein Farbstoff auf, und die Flüssigkeit läuft klar durch, ehe sie gerinnen kann; unter dem Microscop zeigen sich keine Kügelchen darin; nach einigen Minuten coagulirt das Ganze, und unter dem Microscop erscheint dieses Coagulum von völlig gleichartiger Beschaffenheit; erst nachdem es sich so zusammengezogen hat, daß es undurchsichtig und weiß wird, zeigen sich einige Anzeigen von Feinkörnigkeit darin, die aber von Unebenheiten auf der Oberfläche herzurühren scheinen. Nach Müller beträgt die Quantität von trockenem Faserstoff in Ochsenblut 0,496 oder nahe  $\frac{1}{2}$  Procent. Die von Dumas und Prevost angegebene Verschiedenheit zwischen der Menge von Faserstoff im arteriellen und

im venösen Blut, fand auch Müller bestätigt. Das Blut aus der Art. carotis einer Ziege enthielt 0,483 p. c. Faserstoff, und das einige Augenblicke zuvor aus der Vena jugularis genommene Blut enthielt 0,395 p. c. Im Zusammenhang hiermit untersuchte auch Müller, worin der Unterschied zwischen der Entzündungshaut des Blutes und dem gewöhnlichen Gerinnen desselben besteht. Das Resultat, wozu seine Versuche führen, ist, daß die erstere nichts Anderes als gewöhnlicher coagulirter Faserstoff ist, daß während des Entzündungszustandes das Blut mehr Faserstoff enthält, daß, so lange er aufgelöst ist, die Blutkügelchen im Blute leichter untersinken, in Folge einer ähnlichen Wirkung, wie auf sie in der Flüssigkeit aufgelöstes Salz ausübt, daß folglich in entzündlichem Blut die Blutkügelchen schneller sinken, und die obere Schicht des Blutes farblos lassen, aber erfüllt mit Chyluskügelchen, die vom Faserstoff eingeschlossen werden und die Ursache der Undurchsichtigkeit und des opalartigen Ansehens der Oberfläche der Entzündungshaut sind, wogegen bekanntlich das Coagulum weiter unten wie das von gesundem Blut beschaffen ist. Man kann die Entzündungshaut künstlich nachmachen, wenn man Blut mit aufgelöstem kohlensauren Kali vermischt, welches dessen zu rasche Gerinnung verhindert; die Farbstoffkügelchen sinken dann unter und es bildet sich eine Entzündungshaut, die jedoch nicht so fest ist, wie die gewöhnliche.

Chylus und  
Eiweiß:

Bei der Untersuchung des Chylus fand Müller, daß er, außer den von Fett herrührenden milchartigen Kügelchen, auch andere, analog den in der Lymphe, enthält. Das Eiweiß im Chylus betreffend, so fand er, daß es durch eine starke kaustische Kalilauge vollkommen niedergeschlagen werden kann;

dasselbe ist auch mit dem in der Lymphe der Fall. weniger vollständig mit dem im Blutwasser, und am wenigsten mit dem Weissen eines Eies.

Ich muß hier auch einer neuen Idee über die Natur des Blut-Farbstoffs erwähnen, wiewohl sie sich unter so gründlichen Untersuchungen, wie die vorhergehenden, fremdartig genug ausnimmt. Weil der Farbstoff des Blutes Eisen enthält, und weil in den Bestandtheilen des Blutes Schwefel enthalten ist, so glaubt Hermstädt \*) schliessen zu können, daß die rothe Farbe des Blutes von Schwefelcyaneisen herrühre. Als Beweis dafür gibt er an, daß Eiweiss, Blutwasser und Milch, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und ein wenig Eisenchlorid vermischt, sogleich roth werden wie Blut. Allein für die Meinung, daß dies für die Natur des Farbstoffs etwas beweise, möchte der achtungswürdige Veteran wohl schwerlich unter solchen Anhänger finden, die sich einmal mit Forschungen über die Natur des Farbstoffs im Blute beschäftigt haben.

Natur des  
Farbstoffs im  
Blut.

Ueber die Veränderung, welche das Blut in der Cholera erleidet, sind eine Menge von Untersuchungen bekannt gemacht worden. Als allgemeines Resultat ergibt sich daraus, daß der einzige bestimmt sichere Umstand, den man dabei gefunden hat, der ist, daß das Blut weit weniger wasserhaltig geworden ist, als es vorher war, und daß in den letzten Stadien der Krankheit der Faserstoff in einem halb gelatinirten Zustand darin enthalten ist. Natürlicherweise ist Hermann's Angabe, daß gesundes Blut sauer sei (Jahresb. 1833, p. 324.), von Allen widersprochen worden. Dennoch behauptet derselbe noch immer, daß gesundes venöses Blut sauer

Cholera Blut.

\*) N. Journal für Ch. u. Ph. IV. 314.

sei <sup>1)</sup>). Ich muß mich hier mit bloßer Citation der mir bekannt gewordenen Abhandlungen über diese Untersuchungen begnügen: Wittstock <sup>2)</sup> erstreckte die seinigen auch auf andere Flüssigkeiten von Cholerakranken, selbst auf die von ihnen ausgeathmete Luft, worin er weniger Kohlensäure als in der im gesunden Zustand ausgeathmeten fand. Stromeyer d. j. <sup>3)</sup> sucht hauptsächlich zu beweisen, daß das Blut bei keinem Thier sauer ist, daß es unter der Luftpumpe kein Kohlensäuregas gibt, und aus kohlensauren Salzen keine Kohlensäure austreibt, wie Hermann behauptete. Ficinüs und Göppert <sup>4)</sup>, Thomson <sup>5)</sup>, Andrews <sup>6)</sup>, Lassaigne und Royer <sup>7)</sup>, und Young <sup>8)</sup>.

Athmen der  
Insekten.

Ueber das Athmen der Insekten und einiger Mollusken sind von Treviranus <sup>9)</sup> Versuche angestellt worden. Eine solche Untersuchung fehlte bisher noch. Unglücklicherweise hat nun die genannte weniger brauchbare Resultate geliefert, weil der Verfasser über den wirklichen Kohlensäuregehalt der Luft im Irrthum war. Er nahm nämlich an, die gewöhnliche atm. Luft enthalte auf 10,000 Th. 100 Th. Kohlensäure oder 1 Procent, während es durch de Saussure's neuere Versuche erwiesen ist (Jahresb. 1830, p. 81., und 1832, p. 61.), daß sie auf 10,000 Th. nicht mehr als mindestens 3 oder höchstens  $5\frac{3}{4}$  Th. enthalte. Da also bei diesen mikrochemischen Gasversuchen die Kohlensäuremenge in der Luft um 20 Mal größer angenommen wurde,

---

1) Poggend. Annal. XXIV. 543. — 2) A. a. O. pag. 509.  
3) N. Journal d. Ch. u. Ph. IV. 95. — 4) A. a. O. pag. 112.  
5) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 347. — 6) Lond. and  
Edinb. Phil. Journ. I. 295. — 7) Journ. de Ch. med. VIII.  
457. — 8) N. Journ. d. Ch. u. Ph. V. 460. — 9) Poggend.  
Annalen, XXIV. 556. ↓

als sie wirklich ist, so muß dies auf das Endresultat einen wesentlichen Einfluß gehabt haben. Als allgemeines Resultat läßt sich jedoch aus diesen Versuchen entnehmen, daß aus der Luft Sauerstoffgas aufgenommen und Kohlensäuregas entwickelt wird, aber keinesweges in entsprechenden Quantitäten; gewöhnlich wurde gefunden, daß mehr Sauerstoff aufgenommen als Kohlensäure entwickelt wurde, und zwar oft doppelt so viel Sauerstoff, als die entwickelte Kohlensäure betrug; bisweilen betrugen sie gleich viel. Das erstere Verhältniß muß indessen wohl auf einer durch den Versuch bedingten Zufälligkeit beruhen, denn sonst würde ja zuletzt im Körper des Thiers ein Ueberschuß an Sauerstoff entstehen. Ferner wurde gefunden, daß fast in allen Versuchen Stickgas entwickelt wurde. So z. B. wurde eine Biene in ein Luftvolumen von 272 Vol. Th. bei  $+15^{\circ}$  eingesperrt; sie verzehrte dabei 13,5 Sauerstoffgas, und entwickelte 8,2 Kohlensäure und 5,3 Stickgas. Die meisten konnten nicht so lange in der Luft aushalten, bis aller Sauerstoff verzehrt war; aber Schnecken können allen Sauerstoff verzehren und noch einige Zeit in der sauerstofffreien Atmosphäre leben bleiben.

C. G. Mitscherlich \*) hat den menschlichen Speichel analysirt, wozu ihm eine offene Speichelfistel Gelegenheit gab, wo der Speichel direct aus dem Ductus stenonianus gesammelt werden konnte. Die allgemeinen Resultate sind folgende: Die Absonderung des Speichels hört bei völliger Ruhe der Kaumuskeln und der Zunge, und wenn kein ungewöhnlicher Nervenreiz vorhanden ist, auf, wird aber durch die letztgenannten auf mehrfache Weise her-

Analyse des  
Speichels.

---

\*) Poggend. Annalen, XXVII 320.

vorgerufen, so wie auch durch die Bewegungen des Mundes. Die während des Essens und Trinkens zufließende Menge von Speichel ist sehr groß, und um so größer, je reizender die Speisen sind oder je mehr sie gekaut werden müssen; sie ist aber stets im Anfang am größten und nimmt während des Essens immer mehr ab. In dem von Mitscherlich untersuchten Fall gab eine der Parotiden 65 bis 95 Gramm Speichel in 24 Stunden. Die übrigen Speicheldrüsen schienen zusammen 6 Mal so viel gegeben zu haben. Nach Mitscherlich ist der Speichel während des Essens alkalisch, in der Zwischenzeit aber sauer und lackmusröthend. Diefs möchte jedoch nur für diesen Fall gelten, denn ich habe den Speichel niemals sauer gefunden, wiewohl ich sicherlich unzählige Male Lackmuspapier von der empfindlichsten Art mit der Zunge befeuchtet habe. Das spec. Gewicht des Speichels variirte zwischen 1,0061 und 1,0088, und er hinterließ 1,47 bis 1,63 Rückstand. Die chemischen Eigenschaften des Speichels betreffend, so fand er, daß er nicht völlig klar ist und beim Filtriren  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{2}{3}$  Tausendtheil schleimiger Materie hinterläßt, die von der Schleimhaut des Ausführungsganges der Drüse herzurühren scheint. Nach dem Filtriren ist er klar und farblos; in dem vorliegenden Fall war er bisweilen gelblich. Sowohl Alkohol als Gerbstoff trüben ihn, aber beim Erwärmen klärt er sich dann wieder, um sich nachher beim Erkalten wieder zu trüben. Von Alkali wird er nicht gefällt, von Mineralsäuren aber getrübt; der von 66 $\frac{1}{2}$  Grm. Speichel gesammelte Niederschlag betrug 0,061 Grm., also nahe  $\frac{1}{10}$  Proc. Dieselbe Quantität Speichel im luftleeren Raum abgedunstet, hinterließ 1,121 trocknen Rückstand. Von diesem Rückstand waren 0,281 unlöslich, sowohl in Wasser als

in Alkohol; 0,352 löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol von 0,800, und endlich 0,192 löslich in beidem. Jedoch variirten diese Quantitäten bei verschiedenen Versuchen. Um den Gehalt an freiem Alkali im Speichel zu bestimmen, wurde er mit einer verdünnten Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt genau gesättigt. 100 Th. Speichel brauchten bei einem Versuch 0,196, und bei einem anderen 0,223 Grm. wasserfreier Schwefelsäure, woraus folgt, daß der Natrongehalt im Speichel 0,153 bis 0,174 eines Procents seines Gewichts betrug. Durch Zerstörung der im Rückstand von eingetrocknetem Speichel enthaltenen organischen Materien wurden die unorganischen Bestandtheile erhalten, die auf 100 Th. Speichel waren:

Chlorcalcium . . . . .	0,180
Kali, verb. mit Milchsäure . . . . .	0,095
Natron, verb. mit Milchsäure . . . . .	0,024
Natron, wahrscheinl. verb. mit Schleim . . . . .	0,164
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,017
Kieselerde . . . . .	0,015.

Die Eigenschaft des Speichels, von Eisenchlorid geröthet zu werden, fand auch Mitscherlich, ohne daß er aber die Ursache der Färbung untersuchte. In Betreff der Verschiedenheiten in den Angaben über den Speichelstoff, die sich zwischen meiner und L. Gmelin's Analyse vom Speichel finden, so fand Mitscherlich, daß sie, wie ich in meinem Lehrb. Bd. IV., p. 151., angeführt habe, davon herrühre, daß Gmelin eine Verbindung dieser Substanz mit Alkali untersucht hat, die die Eigenschaft hat, selbst bei vorsichtigem Abdampfen braun zu werden, und bei jedesmaligem Eintrocknen häutige, unlösliche Rückstände zu hinterlassen, Bleisalze zu fällen u. s. w., während sie dagegen, nach Sättigung des Alkali's mit einer Säure



und Abscheidung des Salzes, farblos bleibt, in Wasser wieder vollkommen löslich ist, essigsaures Bleioxyd nicht fällt, u. s. w.; — Eigenschaften, wie ich sie bei dieser Substanz gefunden habe.

Kreatin,  
neuer Bestandtheil des  
Fleisches.

Unter den im Wasser löslichen Bestandtheilen des Fleisches hat Chevreul \*) eine neue krystallisirende Substanz gefunden, die er Kreatin (von *κρεας*. Fleisch) nennt, und die man erhält, wenn man den extractartigen Rückstand, der nach Verdunstung der Flüssigkeiten des Fleisches bleibt, mit Alkohol auszieht. Jene Substanz bleibt dann mit einem Extractivstoff vermischt zurück, wovon sie durch Krystallisation getrennt werden kann. Sie ist nur in sehr geringer Menge im Fleisch enthalten. Sie ist farblos, krystallisirt, wie Kochsalz, in treppenförmig geordneten Würfeln, hat keinen Geschmack, ist auf Reactionspapier ganz neutral, gibt bei trockener Destillation Ammoniak und Blausäure, ist unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Wasser, leichtlöslich in Salpetersäure, womit sie Welter's Bitter gibt. Wiewohl selbst ohne Geschmack, soll sie dem Fleischextract einen süßlichen Geschmack mittheilen. — Da ich bei mehreren Gelegenheiten das Fleischextract ziemlich genau untersucht und jene Substanz nicht gefunden habe, so ist dies wohl nicht anders zu erklären, als daß sie entweder nicht immer im Fleisch enthalten ist, oder daß sie sich aus dem Wasserextract des Fleisches nur nach einer langen Zeit in Krystallform absetzt, ohne vor dieser freiwilligen Abscheidung mittelst Reagentien entdeckbar zu sein, wie es auch mit vielen krystallisirenden neutralen Stoffen aus dem Pflanzenreich der Fall war.

---

\*) Journ. de Ch. med. VIII. 548.

Lassaigue \*) hat die Milch derselben Kuh **Kuhmilch.** vor dem Kalben und einige längere Zeit nachher, untersucht, während dabei die Fütterung in Qualität und Quantität dieselbe blieb. Das Resultat war: 41 Tage vor dem Kalben war die Milch von der gewöhnlichen sehr verschieden, sie war gelblich-weiß, concentrirter, von 1,063 spec. Gewicht bei  $+5^{\circ}$ , reagirte alkalisch, enthielt Eiweiß, aber keinen Milchzucker, keinen Käse oder freie Milchsäure.. Sie enthielt jedoch  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts Rahm, worin eine weiche Butter enthalten war. Womit hierbei die Butter in Emulsion verwandelt gewesen sei, ist nicht angegeben. So hielt dies an, bis die Milch ungefähr 10 Tage vor dem Kalben einen süßlichen Geschmack bekam und, außer Eiweiß, alle gewöhnlichen Bestandtheile der Milch zu enthalten anfing. 4 bis 5 Tage nach der Geburt hatte sie alle Eigenschaften von gewöhnlicher Milch und 1,037 bis 1,040 spec. Gewicht. Einige Zeit, nachdem die Milch wieder auf ihre gewöhnlichen Verhältnisse zurückgekommen war, wurden diese Untersuchungen fortgesetzt, mit dem Resultat, daß, wiewohl die Milch sich gleichbleibend befunden wurde, sie doch, ohne bestimmte äußere Ursachen, beständig in der relativen Menge der Bestandtheile variirte, z. B. im spec. Gewicht zwischen 1,031 und 1,041, im Wassergehalt zwischen 85,9 und 89,1 p. c., und im Gehalt an Rahm zwischen 5,7 und 12,2 p. c.

Mitscherlich und Liebig \*\*) haben die **Milchsäure.** analysirt und dafür folgende Zusammensetzung gefunden: Kohlenstoff 44,92, Wasserstoff 6,12 und Sauerstoff 48,96  $= C^6 H^{10} + 5 O$ .

\*) Journ. de Ch. med. VIII. 143. u. 321.

\*\*) Privatim mitgetheilt.

Karmin,  
Coccusroth.

Pelletier \*) hat den Coccusfarbstoff, den er zuerst rein darzustellen lehrte und den er Carmin nannte, einer Analyse unterworfen. Hiernach bestünde das Coccusroth aus Kohlenstoff 49,33, Wasserstoff 6,66, Stickstoff 3,56, Sauerstoff 40,45 =  $C^{16}H^{26}NO^{10}$ . Er hält es jedoch für möglich, daß der Farbstoff nicht wasserfrei gewesen sei.

Rothe  
Coralle.

Eine rothe Coralle bestand, nach der Analyse von Witting \*\*), aus: kohlensaurem Kalk 83,25, kohlensaurer Talkerde 3,50, Eisenoxyd 4,25, thierischem Bindemittel und Sand 7,75. Allein diese Analyse ist ganz unzuverlässig. Die Talkerde wurde mit oxalsaurem Kali aus einer sauren Auflösung gefällt, wobei nicht Alles niedergeschlagen wird, an der übrigen Auflösung fiel alsdann bei Zusatz von Ammoniak die Talkerde mit dem Eisenoxyd. Die Talkerde kann aber nicht mit Ammoniak niederschlagen werden, wenn in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz entsteht. Der Eisengehalt ist 4 Mal größer, als ihn Andere gefunden haben.

Ameisensäure in der gewöhnlichen Fliege und in *Oniscus asellus*.

Bley \*\*\*) hat gefunden, daß man durch Extraction mit Wasser aus Kellerwürmern und gewöhnlichen Fliegen Ameisensäure erhalten könne, wenn man diese Lösung mit Kali versetzt, eintrocknet und das Salz mit Schwefelsäure destillirt.

Krankheits-  
producte,  
Blatternhülsen.

Lassaigne †) hat die Blatternhülsen untersucht; nach ihm bestehen sie aus 63 bis 70 p. c. Epidermis-Rückstand und coagulirtem Eiweiß, 14 bis 15 p. c. uncoagulirtem Eiweiß, 1 bis 2 p. c. Fett, 11 bis 18 p. c. einer dem Fleischextract (Or-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LL. 194.

\*\*) Annalen der Pharmacie, I. 113.

\*\*\*) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 119.

†) Journ. de Chim. med. VIII. 734.

mazöm) ähnlichen Substanz, 2 bis  $2\frac{1}{2}$  p. c. Salze von Alkali und Kalk.

Elastische Concremente in den Lungen eines Pferds bestanden, nach demselben Chemiker \*), aus etwas Fett und Blut-Faserstoff. Concrement in der Lunge eines Pferdes.

Derselbe \*\*) hat einen Tumor aus der Niere einer Frau untersucht. Er enthielt eine eiweissartige Flüssigkeit, in der eine schillernde krystallinische Substanz aufgeschlämmt war, die sich als Cholesterin auswies. Tumor in der Niere einer Frau.

Wiggers \*\*\*) hat eine Concretion von der Pars uterina der Placenta einer Frau untersucht. Sie bestand aus Faserstoff, mit etwas Fett, Zellgewebe und Eiweiss 46,1645, phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Talkerde 43,6709, kohlensaurer Talkerde 3,1646, Wasser 7,000. Sie konnte demnach für eine unnatürliche Knochenbildung gehalten werden, in welcher der Knochenknorpel durch Faserstoff ersetzt war. Concretion in der pars uterina placentae.

Taufflieb †) hat gezeigt, dass thierische Stoffe in einer Lösung von 1 Th. Zinnchlorid in 20 Th. Wasser, wozu man etwas Salzsäure gesetzt hat, vollkommen aufbewahrt werden können. Sie verändern ihr Ansehen nicht, und können nach einiger Zeit herausgenommen und getrocknet werden. Der Wirkung des Kreosots haben wir schon im Vorhergehenden erwähnt. Soubeiran ††) hat gezeigt, dass die Fäulnis und der üble Geruch bei Leichen verhütet werden kann, wenn sie einige Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure macerirt werden. Der Aufbewahrung von Thierstoffen.

\*) Journ. de Chim. med. VIII. 551.

\*\*) A. a. O. pag. 537.

\*\*\*) N. Journ. für Ch. u. Ph. VI. 217.

†) Journ. de Ch. med. VIII. 332.

††) Journ. de Pharm. XVIII. 456.

Grad der Verdünnung ist nicht angegeben. Sie faulen dann in 14 Tagen nicht.

Produkte von  
der Zerstö-  
rung thieri-  
scher Stoffe.  
Ambrein und  
Ambrein-  
säure.

Nach einer Analyse von Pelletier \*) besteht das Ambrein aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	83,37	33	83,38
Wasserstoff . . . . .	13,32	65	13,70
Sauerstoff . . . . .	3,31	1	3,32.

Die Ambreinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	54,93	13	54,99
Wasserstoff . . . . .	7,01	20	6,96
Stickstoff . . . . .	4,71	1	4,89
Sauerstoff . . . . .	33,35	6	33,20.

Ihr Atomgewicht war mit dem aus ihrer Sättigungscapazität berechneten übereinstimmend, denn diese ist  $\frac{1}{6}$  von ihrem Sauerstoffgehalt.  $C^{13}H^{20}N + 6O = 1807,024$ .

Cholesterin-  
säure.

Die Cholesterinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . . . .	51,942	21	51,96
Wasserstoff . . . . .	7,137	35	7,07
Stickstoff . . . . .	8,505	3	8,59
Sauerstoff . . . . .	32,416	10	32,37.

Diese Analyse ist nicht durch die Sättigungscapazität controlirt. Pelletier führt als wahrscheinlich an, daß diese aus stickstofffreien Substanzen entstandenen Säuren einigen anderen, wie namentlich der aus Mekonin und Salpetersäure gebildeten Säure (pag. 308.), an die Seite gesetzt werden könnten. Diefs leitet ganz natürlich auf die Frage, ob es nicht wahrscheinlich sei, daß hier, gleich wie in der Kohlenstickstoffsäure, das Saure Salpetersäure oder salpetrige Säure in Verbindung mit einer an-

\*) Annales de Ch. et de Ph. LL 188.

deren organischen Substanz sei, welche Klasse von Säuren täglich an Zahl zu wachsen scheint.

Unverdorben \*) hat ein neutrales und ein Odorinsalze. basisches Doppelsalz von Odorin, Kupfer und Salzsäure beschrieben. Das basische Salz wird erhalten, wenn wasserfreies Kupferchlorid in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit einem Ueberschuß von wasserfreiem Odorin versetzt wird; war die Flüssigkeit nicht zu verdünnt, so scheidet sich das Salz in Gestalt eines braunen krystallinischen Niederschlags ab, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst, und dann beim Erkalten in gelbbraunen, kurzen, 4seitigen Prismen oder tafelförmigen Krystallen anschießt. Dieses Salz ist in 500 Th. kalten und in 100 Th. kochenden, wasserfreien Alkohols löslich. Die Lösung kann in der Wärme ohne Zersetzung abgedampft werden. Wasser, so wie auch Alkohol von 75 p. c. zersetzen das Salz, ziehen salzsaures Odorin aus und lassen basisches Chlorkupfer zurück. Bei  $+100^{\circ}$  wird das Salz nicht verändert und gibt auch kein Wasser ab. Bei etwas höherer Temperatur destillirt wasserfreies Odorin ab, indem ein geschmolzenes, dunkelbraunes, klebriges Salz zurückbleibt, welches einen geringen Ueberschuß an Basis enthält und nach dem Erkalten die Consistenz von Vogelleim hat. Wird dasselbe noch stärker erhitzt, so wird etwas Odorin zersetzt, es sublimirt sich salzsaures Odorin, und es bleibt Kupferchlorür zurück. Von kaustischem Kali wird das Salz zersetzt und gibt Odorin. Die Bildung dieses Salzes kann man benutzen, um das Odorin völlig frei von brenzlichem Oel zu erhalten; denn das Odorin, wel-

Reinigung  
des Odorins

\*) N. Journal der Ch. u. Ph. V. 314.

von brenzli-  
chem Oel.

ches durch Kali aus dem krystallisirten basischen Salz abgeschieden wird, ist vollkommen frei von Oel.

Das neutrale Doppelsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von Kupferchlorid mit einer Lösung von reinem salzsauren Odorin, beide in wasserfreiem Alkohol, vermischt, und zu dieser Flüssigkeit alsdann  $\frac{1}{3}$  Aether gesetzt wird. Nach einiger Zeit schießt das Doppelsalz in blättrigen Krystallen an, die, nach Abgießung der Mutterlauge, mit einem Gemische von gleichen Theilen Aether und wasserfreiem Alkohol abgespült werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich, bedarf 6 Th. wasserfreien kalten, und viel weniger kochenden Alkohols. In der Luft zersetzt es sich, indem es Odorin ausdunstet und blau wird. Es schmilzt zu einem braungelben Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, stearinähnlichen Masse. Stärker erhitzt, gibt es salzsaures Odorin und läßt Kupferchlorür und ein wenig Kohle zurück.

Salzsaures  
Odorin.

Das sublimirte salzsaure Odorin ist farblos, stearinähnlich, riecht wenig, enthält kein Wasser und zerfließt schnell in der Luft. — Zu diesen Angaben wurde Unverdorben veranlaßt, um seine Entdeckung des Odorins und der damit verwandten Salzbasen gegen Reichenbach zu bestätigen. Ich kann hier nicht den Wunsch unterdrücken, daß Unverdorben ihre Bereitungsweise, so wie die Umstände, die zum Nichtgelingen ihrer Darstellung beitragen, näher bestimmen, und ihre Sättigungsverhältnisse und elementare Zusammensetzung ausmitteln möchte. Die Frage, ob sie Stickstoff enthalten, und in welchem Verhältniß dieser zu ihrem Sättigungsvermögen steht, ist von nicht geringer theoretischer Wichtigkeit.

*G e o l o g i e.*

Elie de Beaumont \*) hat seine Ideen über die Bildung der Berge, die ich im Jahresb. 1831, p. 262., mittheilte, näher entwickelt. Wie daselbst erwähnt wurde, geschah nach dieser Ansicht die Bergbildung durch periodische Erhebung von unten herauf, in der Art, daß die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge eine ungefähr parallele Erstreckung bekamen. Aber statt der 4 Epochen, die er anfänglich für die europäische Gebirgsbildung annahm, stellt er nun 12 solcher Perioden auf. Dieselben bloß aufzuzählen, wäre ganz zwecklos, so wie es auf der anderen Seite für diesen ohnehin schon so langen Bericht zu weitläufig wäre, wenn alle Gründe für die gleichzeitige Erhebung der zu einer Epoche gehörenden hier dargelegt werden sollten. Statt dessen werde ich einige von de Beaumont's allgemeinen Bemerkungen über diese Phänomene mittheilen. „Es geht aus allem diesem hervor,“ sagt er, „daß die Paroxysmen dieser Action, welche Sie so treffend als das Resultat der Einwirkung des noch geschmolzenen Innern unsers Planeten auf die starre oxydirte Kruste bezeichnet haben, die sie begleitende Hebung von Gebirgsketten und die ihr nachfolgenden stürmischen Bewegungen des Meers, welche im Stande waren, ungeheure Stücke der Erdoberfläche zu verwüsten, während der geologischen Perioden zum Mechanismus der Natur gehörten.

Entstehung  
der Berge.

---

\*) Poggend. Annalen, XXV. 1.



Was sich aber von den ältesten bis auf die jüngsten Zeiten der Geschichte unsers Erdkörpers zu wiederholten Malen zugetragen hat, das kann sich im Laufe der wenigen Jahrtausende, während der das Menschengeschlecht die Erde bewohnt, auch einmal ereignet haben. Wir haben also, wie es Herr Professor Sedgwick mit Recht bemerkt, der Thatsache einer neueren Sündfluth alles Unglaubliche genommen, und mehrere englische Geologen scheinen gegenwärtig ebenfalls geneigt, die geschichtliche Sündfluth als das letzte Glied jener Reihe von Natur-Ereignissen zu betrachten, welche am meisten auf die Ein- und Vertheilung der neptunischen Formationen eingewirkt haben. Und wirklich hat diese Ansicht im Grunde nichts, was den von vielen Geologen vorgetragenen Lehren widerspräche. Man kann überdies in Bezug auf die Zukunft unsers Planeten die Bemerkung machen, daß, wenn auch die Zahl der Umwälzungen seiner Oberfläche und die wirklich unterschiedenen Gebirgssysteme noch unbestimmt, die Reihe dieser successiven Glieder nur noch sehr unvollständig bekannt ist, dennoch die bereits bekannten Thatsachen schon zwischen gewissen Gränzen das Gesetz einschließen, welches die Aufeinanderfolge dieser Ereignisse versichtbaren wird, wenn sie erst alle vollständig bekannt sind. Daraus allein, daß die gegenwärtige Höhe des Mont Blanc und des Monte Rosa sich von der letzten Umwälzung der Erdoberfläche herschreibt, ist ersichtlich (welch ein Platz andere, noch höhere Berge auch in derselben Reihe einnehmen mögen), daß diese Reihe niemals die langsam und regelmäßig abnehmende Form annehmen wird, welche direct zu dem Schlusse führen würde, daß diese Gränze erreicht sei. Nichts sagt uns, daß die Phänomene, deren

jüngste Paroxysmen so gewaltig waren, sich nicht mehr wiederholen werden. Wie provisorisch auch die Folge der Glieder sein mag, welche aus den bereits angestellten Beobachtungen hervorgeht, so ist es doch schwierig, darin eine Modification zu erblicken, welche auf die Voraussetzung führen könnte, die Felskruste unsers Erdkörpers habe die Eigenschaft verloren, sich successiv in verschiedenen Richtungen zu runzeln. Es ist schwierig, darin eine Veränderung vorauszusehen, welche die Versicherung gestattete, daß die Ruhezeit, in der wir leben, nicht einmal wieder durch das Hervortreten eines neuen Gebirgssystems gestört werden könnte, in Folge neuer Verschiebungen des von uns bewohnten Bodens, hinsichtlich dessen die Erdbeben hinlänglich bekunden, daß er nicht unerschütterlich ist.

Da die Unabhängigkeit der auf einander liegenden neptunischen Formationen das wichtigste und umfassendste Resultat des Studiums der oberflächlichen Schichten unsers Erdkörpers ausmacht, so ist es einer der Hauptzwecke meiner Untersuchungen gewesen, diese große Thatsache auf die gegenwärtig allgemein angenommene Ansicht, daß die Kruste, welche diese Schichten nach einander verstärkten, nur dünn und schwach gewesen sei, zurückzuführen, und dabei zu zeigen, daß diese Unabhängigkeit eine Folge und selbst ein Beweis von der gegenseitigen Unabhängigkeit der in verschiedenen Richtungen laufenden Gebirgssysteme ist.

Die Thatsache einer allgemeinen Gleichförmigkeit der Richtung aller gleichzeitig aufgerichteten Schichten, und folglich auch aller Gebirgskämme, die aus diesen Schichten gebildet sind, ist für das Studium der Gebirge eben so wichtig, als es die Thatsache der Unabhängigkeit der successiven Formatio-

nen für das Studium der über einander gelagerten Schichten ist. Die plötzlichen Richtungsveränderungen, welche man beim Uebergange einer Gruppe zu der anderen wahrnimmt, haben erlaubt, die Gebirge Europa's in eine gewisse Zahl von deutlich verschiedenen Systemen zu theilen, welche einander oft durchschneiden, ohne zusammen zu fallen.

An verschiedenen Beispielen, deren Zahl sich gegenwärtig auf zwölf beläuft, habe ich erkannt, daß die plötzlichen Veränderungen, durch welche die in den neptunischen Formationen zwischen gewissen Schichtabtheilungen beobachteten Gränzlinien hervor gebracht worden sind, eine Coincidenz zeigen mit der Aufrichtung der Schichten in eben so vielen Gebirgssystemen.

Diese Systeme, wenigstens die zugleich neuesten und hervorragendsten unter ihnen, scheinen mir, nach Allem, was Beobachtung und Induction mich bisher gelehrt haben, aus einer gewissen Zahl von Gebirgsketten zu bestehen, welche einem größten Halbkreis der Erdoberfläche parallel laufen und eine Zone einnehmen, die, viel länger als breit, ein beträchtliches Stück eines größten Kreises der Erdkugel umfaßt. Zur Stütze des Hypothetischen in diesen Betrachtungen, denen gemäß ein jedes dieser Gebirgssysteme das Product einer einzigen Verschiebungs-Epoche ist, läßt sich bemerken, daß es leichter ist, sich eine geometrische Vorstellung davon zu machen, wie die starre Erdhülle in einem bedeutenden Stück eines ihrer größten Kreise sich runzeln konnte, als wie sie es in einem eingeschränkten Raume hätte zu thun vermocht.

Wie gut es auch durch die Thatsachen, deren Gesamtheit die positive Geologie ausmacht, begründet sein mag, daß die Erdoberfläche zwischen lan-

gen Ruhezeiten plötzliche und gewaltige Erschütterungen, und, in Folge derselben, Verschiebungen in einigen Theilen erlitten hat, oder mit anderen Worten, daß dieselbe die sonderbare Eigenschaft besitzt, sich von Zeit zu Zeit in verschiedenen Richtungen zu runzeln, so ist doch der Geist nicht ganz befriedigt, wenn er nicht unter den jetzt thätigen Ursachen ein Element erblickt, das fähig wäre, solche von dem gewöhnlichen Gang der Dinge so abweichende Perturbationen von Zeit zu Zeit hervorzu-  
bringen.

Es ist natürlich hierbei an die Vulcanität zu denken. Doch scheinen jene großen Phänomene nicht anders mit der Vulcanität vergleichbar zu sein, als wenn man für diese die allgemeinste der bisher noch gegebenen Definitionen annimmt, und unter derselben, mit Ihnen, den Einfluss versteht, den das Innere eines Planeten, in den verschiedenen Stadien seiner Erkaltung, auf seine äußere Hülle ausübt.“

Es möge dies genug sein, um zu zeigen, daß de Beaumont im Großen sieht. In seiner Theorie der Erhebung der Gebirge ist es einer der Grundzüge, daß die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge, das heißt diejenigen, von denen man findet, daß sie eine gleiche Anzahl tertiärer Formationen mit sich erhoben haben, wodurch die ungleichen Erhebungsepochen bestimmt werden, mit einander parallele Gebirgszüge bilden. Conybeare \*) hat diese Ideen einer Prüfung unterworfen, mit der Umsicht und Schärfe, welche diesen ausgezeichneten Geologen characterisiren. Da nur erst der Anfang dieser Bemerkungen mitgetheilt ist, so kann ich nur das allgemeine Resultat daraus anführen, daß Conybeare

---

\*) L. and E. Phil. Mag. I. 118.

Beaumont's Ansicht von der Entstehung der Gebirge durch Erhebung zu theilen scheint, bei ihrer Untersuchung aber findet, daß gewisse davon langsam, ohne gewaltsame Zerberstungen, emporgehoben sind, andere aber eine rasche Entstehung mit entsprechenden Zerstörungen in den Schichten verrathen. Ferner sucht er zu zeigen, daß einige Gebirgsstrecken in England, welche dieselben tertiären Formationen, wie andere in südlicheren Gegenden in Europa emporgehoben haben, in Osten und Westen verlaufen, während die letzteren von Beaumont beobachteten in Norden und Süden gehen. — Ohne Zweifel wird dieser wichtige theoretische Theil der Geologie noch lange einer läuternden ersten Prüfung unterworfen sein, wodurch er unstreitig um so mehr entwickelt und um so mehr erklärend werden wird.

Thatsachen  
gegen die  
plutonische  
Ansicht der  
Geogonie.

Fox \*), dem man verschiedene Beobachtungen zur Bestätigung der Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben zu danken hat, will durch einige andere Versuche das Resultat vernichten, wovon diese Versuche die sprechendsten Beweise sind, nämlich die Bildung der Urgebirge auf sogenanntem plutonischen Wege. Er hat nämlich die Veränderungen untersucht, welche diese Gebirgsarten durch Erhitzung bis zum Glühen und durch Schmelzung erleiden, und vergleicht sie mit dem, was sich z. B. an den Gängen sowohl älterer Gebirgsarten als von Trapp findet, und aus der bestimmten Verschiedenheit schließt er, daß, wie auch die Gänge entstanden sein mögen, dies nicht auf die Weise geschehen sein könne, daß eine geschmolzene Masse in eine Spalte gelangt sei. Gegen diese Versuche braucht

---

\*) L. and E. Phil. Mag. I. 338.

man nur einen Jedermann bekannten Umstand anzuführen, daß geschmolzene Silicate von Alkali und Erden, wenn sie in einer gewisseren kürzeren Zeit erkalten, Glas bilden, daß aber, wenn die Erhaltung besonders beim Erstarren der Masse sehr langsam vor sich geht, eine undurchsichtige Zusammenhäufung von krystallisirten Silicaten gebildet wird. Von raschen und großen Temperatur-Veränderungen darf man also nicht auf das schließen, was bei äußerst langsamen vor sich gehen kann.

Es ist ein allgemeiner Glaube, auch in Schweden, daß die Erdbeben mit der Witterung und der Barometerhöhe im Zusammenhange stehen. Der Grund, worauf sich eine so allgemein verbreitete Meinung stützt, ist nicht einzusehen, wenn er nicht darin besteht, daß eine bevorstehende Erderschütterung eher zum Ausbruche kommen könne, wenn das Barometer fällt und der Druck von oben sich vermindert; allein dieses Mehr oder Weniger im Druck macht im Ganzen einen so geringen Bruch von der unermesslichen mechanischen Kraft aus, die zur Hervorbringung eines Erdbebens erforderlich ist, daß es wohl ohne allen Einfluß sein möchte. Hoffmann \*), der sich für das Studium der geognostischen Verhältnisse von Sicilien ungefähr ein Jahr lang in und bei Palermo, einem Ort, wo Erdbeben häufiger als irgendwo anders vorkommen, aufgehalten hat, hatte Gelegenheit, die vom Astronomen Cacciatore im Verlaufe von 40 Jahren gemachten genauen Beobachtungen, während welcher 53 Erdbeben statt fanden, zu benutzen. Während dieser ganzen Zeit finden sich die täglich 4 Mal gemachten Witterungs- und Barometer-Beobachtungen angezeichnet, und aus die-

Ob Erdbeben mit dem Barometerstand in Zusammenhang stehen.

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.

sen folgt, daß Erdbeben daselbst unter allen Witterungsverhältnissen und bei jeder Art von Barometerstand statt gefunden haben; einige kamen mehr vor, als das Barometer über dem Medium war; und zu den Zeiten, wo das Barometer während dieses Zeitraums am niedrigsten stand, fand zufälligerweise kein Erdbeben statt, wodurch Hoffmann für bestätigt hält, was vor ihm der Italiäner Scina (*Topografia di Palermo*) geäußert hat: daß Erdbeben bei jeder Art von Witterung ausgebrochen, und daß ihnen keine äußere Zeichen vorausgegangen sind. Dabei macht jedoch Hoffmann darauf aufmerksam, daß von diesen 53 Erdbeben 13 im Monat März in verschiedenen Jahren statt gefunden haben, daß dagegen die höchste Anzahl in anderen Monaten 6 gewesen sei, nämlich im Juni, August und September.

Veränderung  
des Niveaus  
im Caspi-  
schen Meer.

Schon seit längerer Zeit hat es eben so sehr die Aufmerksamkeit als Verwunderung erregt, daß die Wasserhöhe im Caspischen Meere in der kurzen Periode, die für diese Landschaft historisch genannt werden kann, mehrere Veränderungen erlitten, und deutliche Beweise für Niveau-Unterschiede von selbst 50 Fufs geliefert hat. Städte sind von seinen Küsten verschwunden, wie namentlich Terek, dessen Einwohner Peter der Große wegen der gefährlichen Lage der Stadt wegziehen liefs. Die Stelle und die Häuser sind nun verschwunden, man weiß nicht wie. Auf manchen Stellen ragen Thurmspitzen alter Gebäude aus dem Wasser heraus. Auf einer unbewohnten Insel finden sich Spuren von Wegen. Lenz \*) hat hierüber in Baku interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daß die

---

\*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.